



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

MOŽNOSTI RECYKLACE LI-ION AKUMULÁTORŮ

MOŽNOSTI RECYKLACE LI-ION AKUMULÁTORŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Karmazínová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2018

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Kateřina Karmazínová

ID: 154637

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Možnosti recyklace Li-Ion akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte historii a vývoj soudobých lithno-iontových akumulátorů, princip jejich funkce a materiály, které se v těchto akumulátorech využívají. Dále se zaměřte na jednotlivé technologie využívané k recyklaci těchto akumulátorů a podrobně je popište. V rámci praktické části rozeberte vybraný akumulátor a pokuste se pomocí zvolené metody recyklace získat materiál kladné elektrody. Tento materiál charakterizujte pomocí fyzikálních a elektrochemických metod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou recyklace lithno-iontových akumulátorů. V práci jsou rozebrány jednotlivé metody, ať už komerčně využívané pro recyklaci, nebo procesy používané pouze na laboratorní úrovni. Se zvyšujícím se počtem používaných Li-ion akumulátorů je důležité nalezení vhodných postupů nakládání s těmi již vysloužilými, a také ukotvení této problematiky v legislativě ČR, kde právě recyklace lithno-iontových akumulátorů není téměř ošetřena. V praktické části je popsán postup a výsledky provedené recyklační metody.

KLÍČOVÁ SLOVA

Li-ion, princip akumulátoru, katodové materiály, recyklace

ABSTRACT

This diploma thesis is concerned with topic of lithium-ion batteries recycling. In this document the particular methods containing commercial used recycling processes or only laboratory used processes are discussed. Because rising amount of spent Li-ion accumulators is necessary find proper methods to recycle this type of accumulators. Also legislation question of this issue is important. In practical part is described procedure and results performed recycling method.

KEYWORDS

Li-ion, principle of accumulator, cathodes material, recycling

KARMAZÍNOVÁ, K. *Možnosti recyklace Li-ion akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 80 s. Diplomová práce. Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Možnosti recyklace Li-ion akumulátorů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrální práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. Díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Také děkuji panu Ing. Ondřeji Čechovi Ph.D. a panu Ing. Pavlu Čudkovi Ph.D. za odbornou pomoc při zpracování analýz. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat hlavně svým rodičům za veškerou podporu během celého mého studia. Děkuji Vám.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	- 9 -
SEZNAM TABULEK	- 11 -
ÚVOD	- 12 -
TEORETICKÁ ČÁST	- 13 -
1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE	- 13 -
2 LI-ION AKUMULÁTORY	- 15 -
2.1 Složení Li-ion akumulátorů	- 16 -
2.2 Elektrochemické procesy Li-ion akumulátorů.....	- 17 -
2.3 Katodové materiály pro Li-ion	- 18 -
3 SEKUNDÁRNÍ VYUŽITÍ LI-ION AKUMULÁTORŮ.....	- 21 -
4 RECYKLACE LI-ION AKUMULÁTORŮ	- 23 -
4.1 Světové zásoby kovů zastoupených v Li-ion.....	- 24 -
4.2 Recyklační procesy	- 26 -
4.2.1 Přímá recyklace.....	- 27 -
4.2.2 Hydrometalurgické procesy	- 28 -
4.2.3 Pyrometalurgická recyklace.....	- 29 -
4.2.4 Biolouhování.....	- 29 -
4.2.5 Mechanochemický proces.....	- 30 -
4.2.6 Rozpouštěcí proces	- 30 -
4.2.7 Elektrochemické procesy	- 30 -
4.3 Legislativa recyklace akumulátorů v ČR.....	- 31 -
PRAKTICKÁ ČÁST	- 34 -
5 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A POUŽITÉ METODY.....	- 35 -
5.1 Přístrojové vybavení	- 35 -
5.1.1 Kulový vibrační mlýnek PULVERISETTE0	- 35 -
5.1.2 Odporová pec Clasic-Clare 4.0	- 35 -
5.1.3 Laboratorní lis	- 36 -
5.1.4 Rukavicový box Jacomex	- 36 -
5.1.5 Měřicí cela ECC-Std	- 37 -
5.1.6 Potenciostatická stanice VMP3	- 38 -
5.2 Použité metody analýzy	- 39 -
5.2.1 SEM a EDS analýza.....	- 39 -

5.2.2	XRD Analýza.....	39 -
5.2.3	Cyklická voltametrie.....	40 -
5.2.4	Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením.....	41 -
5.2.5	Elektroimpedanční spektroskopie (EIS)	41 -
6	PROCES RECYKLACE AKUMULÁTORU	43 -
6.1	Analýza vybraného Li-ion akumulátoru	43 -
6.2	Rozebrání akumulátoru.....	44 -
6.3	Extrakce aktivní vrstvy kladné elektrody	46 -
7	PŘÍPRAVA RECYKLOVANÉ Kladné ELEKTRODY	47 -
7.1	Příprava aktivního materiálu LiCoO ₂	47 -
7.2	Fyzikální analýza elektrodových hmot	48 -
7.2.1	Vzorek č.1 – původní LiCoO ₂	48 -
7.2.2	Vzorek č.2 - žíháný 500 °C / 8 hodin	51 -
7.2.3	Vzorek č.3 – žíháno 950 °C/ 8 hodin.....	53 -
7.2.4	Vzorek č.4 – přidáno Li ₂ CO ₃ (10 % hmotnosti).....	55 -
7.2.5	Vzorek č.5 - přidáno Li ₂ CO ₃ (20 % hmotnosti)	57 -
7.3	Obecný postup přípravy elektrody.....	59 -
7.4	Elektrochemická analýza recyklovaných elektrod	59 -
7.4.1	Vzorek č.1 – původní LiCoO ₂	60 -
7.4.2	Vzorek č.2 - žíháný 500 °C / 8 hodin	62 -
7.4.3	Vzorek č.3 – žíháno 950 °C/ 8 hodin.....	64 -
7.4.4	Vzorek č.4 – přidáno Li ₂ CO ₃ (10 % hmotnosti).....	67 -
7.4.5	Vzorek č.5 - přidáno Li ₂ CO ₃ (20 % hmotnosti)	70 -
7.5	Zhodnocení experimentální části.....	73 -
	ZÁVĚR.....	75 -
	REFERENCE	76 -

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 - Průřez prizmatickým Li-ion akumulátorem	17 -
Obr. 2 - Proces nabíjení a vybíjení Li-ion	18 -
Obr. 3 - Schématické znázornění přímé recyklace	27 -
Obr. 4 – Schématické znázornění hydrometalurgického procesu	28 -
Obr. 5 - Schéma pyrometalurgického procesu	29 -
Obr. 6 - Rozebírané akumulátory	34 -
Obr. 7 - Kulový mlýnek PULVERISETTE0	35 -
Obr. 8 - Odporová pec Clasic	36 -
Obr. 9 - Suchý rukavicový box Jacomex	37 -
Obr. 10 - Popis elektrochemické cely	37 -
Obr. 11 - Vícekanálová potenciostatická stanice	38 -
Obr. 12 - Průběh cyklické voltametrie a výstupní VA charakteristika	41 -
Obr. 13 - Randlesův ekvivalentní obvod	42 -
Obr. 14 - Nyquistův diagram	42 -
Obr. 15 - Kapacita Li-ion akumulátoru při cyklování v rozsahu 2,5 V- 4,35 V	43 -
Obr. 16 – Kapacita Li-ion akumulátoru při cyklování v rozsahu 2,5 V- 4,2 V	44 -
Obr. 17 – Rozřezávání akumulátoru	44 -
Obr. 18 - Hliníková fólie s naneseným katodovým materiálem	45 -
Obr. 19 - Všechny součásti akumulátoru	45 -
Obr. 20 - Vysušená aktivní hmota katody	46 -
Obr. 21 - Částice katodového materiálu LiCoO_2 – vzorek č.1	48 -
Obr. 22 - Částice materiálu s detekovanými EDS spektry – vzorek č.1	49 -
Obr. 23 – Mapa s rozložením prvků v aktivním materiálu elektrody LiCoO_2	49 -
Obr. 24 – XRD analýza vzorku č.1 ihned po rozebrání akumulátoru	50 -
Obr. 25 - XRD analýza vzorku č.1 po zhruba 2 měsících	50 -
Obr. 26 - Struktura povrchu LiCoO_2 vzorku č.2	51 -
Obr. 27 - Částice materiálu s detekovanými EDS spektry – vzorek č.2	51 -
Obr. 28 - Rozložení prvků aktivní hmoty vzorku č.2 na ploše	52 -
Obr. 29 - XRD analýza vzorku č.2	52 -
Obr. 30 - Zobrazení vzorku č.3 pomocí SEM - zorné pole 104 μm	53 -
Obr. 31 - EDS prvková analýza vzorku č.3	53 -
Obr. 32 - Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených u vzorku č.3.. ..	54 -
Obr. 33 - XRD analýza vzorku č.3	55 -
Obr. 34 - Zobrazení struktury vzorku č.4 pomocí SEM	55 -
Obr. 35 - EDS prvková analýza vzorku č.4	56 -
Obr. 36 - XRD analýza vzorku č. 4	56 -
Obr. 37 – Zobrazení struktury vzorku č.5	57 -
Obr. 38 - EDS prvková analýza vzorku č.5	57 -
Obr. 39 - Rozložení prvků aktivní hmoty vzorku č.5 na ploše	58 -

Obr. 40 - XRD analýza vzorku č.5	- 58 -
Obr. 41 – Cyklická voltametrie vzorku č. 1	- 60 -
Obr. 42 – Galvanostatické cyklování vzorku č. 1	- 60 -
Obr. 43 – Impedanční charakteristika vzorku č. 1	- 61 -
Obr. 44 – Voltamogram vzorku č.2.....	- 62 -
Obr. 45 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity.....	- 62 -
Obr. 46 – Pokles kapacity vzorku č.2 při galvanostatickém cyklování	- 63 -
Obr. 47 – Impedanční charakteristika vzorku č.2	- 63 -
Obr. 48 – Voltamogram vzorku č.3.....	- 64 -
Obr. 49 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity.....	- 65 -
Obr. 50 - Pokles kapacity vzorku č.3 při galvanostatickém cyklování	- 65 -
Obr. 51 - Impedanční charakteristika vzorku č.3	- 66 -
Obr. 52 – Voltamogram vzorku č.4.....	- 67 -
Obr. 53 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity.....	- 68 -
Obr. 54 – Pokles kapacity vzorku č.4 při galvanostatickém cyklování	- 68 -
Obr. 55 - Impedanční charakteristika vzorku č.4	- 69 -
Obr. 56 – Voltamogram vzorku č.5.....	- 70 -
Obr. 57 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity.....	- 71 -
Obr. 58 - Pokles kapacity vzorku č.4 při galvanostatickém cyklování	- 71 -
Obr. 59 - Impedanční charakteristika vzorku č.5	- 72 -
Obr. 60 – Srovnání jednotlivých materiálů z hlediska poklesu kapacity	- 73 -
Obr. 61 – Porovnání jednotlivých vzorků	- 74 -

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 - Srovnání komponent běžně užívaných sekundárních článků	23 -
Tab. 2 – Minerály obsahující lithium	24 -
Tab. 3 - Rozdělení recyklačních metod.....	26 -
Tab. 4 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.1	49 -
Tab. 5 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.2	52 -
Tab. 6 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.3	54 -
Tab. 7 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.4	56 -
Tab. 8 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.5	57 -

ÚVOD

Zvláště v posledních letech nastal boom v poptávce po lithiu a mnozí odborníci jej považují za začátek nové doby – doby lithiové. Tomu také přispívá zvýšený zájem o elektromobily. Prognózy předpokládají, že v roce 2040 bude 35 % veškerých prodaných vozů na elektrický pohon.

Podle studie ze Státní univerzity v San Jose se za 20 let bude muset trh vypořádat s 1,3 až 6,7 miliony vysloužilých battery packů z elektromobilů. Až 85 % z nich bude možné využít pro další aplikace a pouze asi 15 % bude „poškozeno natolik, že je nebude možné opravit či znovu použít“.

Vysokokapacitní Li-ion baterie spíše než do recyklace budou směřovat do sekundárních aplikací. S kapacitou v řádu jednotek až desítek kilowatthodin totiž budou představovat cennou komoditu jakožto úložiště elektřiny. Výrobci elektromobilů obvykle garantují, že baterii vydrží kapacita nad 80 % po dobu až 10 let.

Skládování elektřiny se přitom dnes stává čím dál tím větším byznysem, zejména díky rozvoji obnovitelných zdrojů energie. Sluneční a větrné elektrárny vyrábějí elektřinu nepravidelně a nepředvídatelně, a proto je třeba síť vyrovnávat použitím úložišť energie.

Těmi mohou být například obří baterie sestavené z vysloužilých menších Li-ion baterií pocházejících z elektromobilů. Tyto vysloužilé baterie mohou najít uplatnění například také v domácnostech, které si budou chtít pořídit vlastní střešní solární elektrárnu.

Cílem této diplomové práce je provedení rešerše možných postupů recyklace Li-ion akumulátorů případně jejich dalšího využití. V praktické části je popsán vybraný způsob recyklace katodového materiálu.

TEORETICKÁ ČÁST

V této části budou popsány elektrochemické zdroje elektrické energie se zaměřením na Li-ion akumulátory. Následně budou rozebrány možnosti využití a recyklace Li-ion akumulátorů.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Elektrochemické zdroje elektrické energie jsou zařízení, ve kterých je přímou cestou přeměňována chemická energie aktivních materiálů na elektrickou energii stejnosměrného proudu. Základní jednotkou elektrochemického zdroje je galvanický článek tvořený kladnou a zápornou elektrodou a vhodným iontově vodivým elektrolytem. Elektrochemické zdroje lze podle jejich principu rozdělit do tří kategorií, a to na primární články, sekundární články a články palivové.

Primární články

Jedná se o články na jedno vybití obsahující jen omezené množství reaktantů, které navíc není možné po vybití článku ztrácí svoje vlastnosti a nelze je tedy nabíjet. Mezi nejčastěji používané primární články patří tzv. Leclanchéovy články tvořené burelovou katodou a zinkovou anodou, alkalické články, stříbrozinkové články nebo lithiové baterie, kde je anoda tvořena kovovým lithiem, nebo jeho sloučeninami, a katoda z oxidu manganičitého. [1]

Sekundární články

Sekundární články neboli akumulátory jsou chemické zdroje elektrické energie, které jsou v průběhu nabíjení schopné přijímat elektrickou energii z vnějšího zdroje a ukládat ji (akumulovat) ve svých elektrodách jako energii chemickou (změnou chemického složení elektrochemicky aktivních složek elektrod). Podle elektrolytu použitého v sekundárním článku se akumulátory dělí na olověné, alkalické (Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-MH, Ag-Zn) a akumulátory s nevodnými, tuhými nebo roztavenými elektrolyty. [2] V praxi se často setkáme také s lithium-iontovým akumulátorem, právě ten je předmětem této diplomové práce.

Nejčastěji je materiálem anody lithium vázané v grafitu, katoda je z oxidu lithio-kobaltitého a elektrolyt tvoří lithiové soli v organickém rozpouštědle. Tento typ akumulátoru má velmi široké použití – od drobné spotřební elektroniky po pohon elektromobilů – díky své dlouhé životnosti a vysoké kapacitě při malém objemu a hmotnosti (šestinásobná měrná energie a více než pětinasobná hustota energie oproti nikl-kadmiovému akumulátoru). Jeho nevýhodou je například vyšší cena a citlivost na okolní teplotu. [3]

Počet cyklů nabití a vybití je u jednotlivých akumulátorů v řádech stovek až tisíců a jedná se tak o jeden z hlavních parametrů charakterizujících konkrétní akumulátor. Mezi další faktory mající vliv na kvalitu akumulátoru patří pasivace elektrod, samovybíjení elektrod, způsob provozování akumulátoru atd. [1]

Palivové články

Palivový článek patří mezi další elektrochemické zdroje elektrické energie. Pro svou funkci potřebuje běžný palivový článek kontinuální přívod paliva, které v článku reaguje s oxidačním činidlem a za vzniku různých sloučenin, v závislosti na typu použitého článku a paliva, dochází k produkci elektrické energie. Jako palivo lze použít vodík, formaldehyd, amoniak, oxid uhelnatý, zemní plyn, methan, methanol, ethanol a kyselinu mravenčí. Oxidačním činidlem může být čistý kyslík, vzduch nebo peroxid vodíku. [1]

Typů palivových článků je řada, přičemž se rozlišují zejména v závislosti na používaném elektrolytu, který může mít i podobu membrány či keramiky. Dalšími kritérii pro dělení článků může být provozní teplota nebo typ používaného paliva. Mezi nejjednodušší palivové články patří alkalický palivový článek (AFC) či palivové články s polymerní membránou (PEMFC). [2] [4]

2 LI-ION AKUMULÁTORY

Výroba lithno-iontových baterií je v posledních dvaceti letech jedno z nejrychleji rostoucích a nejslibnějších odvětví chemického průmyslu. Ačkoli s lithiovými bateriemi experimentoval již v roce 1912 G. N. Lewis, první lithiové články, tehdy ještě nenabíjecí, byly komerčně dostupné až v roce 1970. V osmdesátých letech následoval vývoj nabíjitelných článků, byl však neúspěšný, jelikož články byly nebezpečné a snadno explodovaly. Obrat ve vývoji nastal teprve když bylo chemicky velmi nestabilní kovové lithium na anodě nahrazeno grafitem a na katodě byl použit LiCoO_2 . Avšak již primární lithiové baterie vyráběné v 70. letech se vyznačovaly vysokou měrnou energií a kapacitou, velice nízkým samovybíjením a dalšími příznivými vlastnostmi, jež představovali velký potenciál jejich použití. První akumulátory Li-ion prodávala firma Sony až v roce 1991. Název Li-ion akumulátorů zavedl výkonný ředitel firmy SONY Energetik pan K. Tozawa, pro tento zdroj spojený s vysokým napětím, možností nabíjení a vybíjení, s dlouhou životností, vysokou kapacitou a dobrou bezpečností. Název „Ion“ je použit díky iontům Li^+ , které putují při nabíjení z kladné elektrody na zápornou a při vybíjení je tomu naopak. V normách se setkáváme s označením lithiový akumulátor, akumulátor Li nebo Li-ion akumulátor. Do této kategorie patří i akumulátor Lithium-polymer, často označován jako Li-Pol. [5]

Li-ion akumulátory (LIB) patří mezi akumulátory a baterie obsahující alkalický nebo jiný nekyselý elektrolyt. Li-ionové akumulátory můžeme rozdělit dle různých kritérií:

- Podle tvaru:
 - válcové
 - hranolové
 - pouch
 - knoflíkové články
- Podle složení kladné elektrody, kde převládá:
 - kobalt
 - nikl
 - mangan
 - vanad
 - titan
 - železo-fosfát
 - železo-yttrium-fosfát
- Dle materiálu pro zápornou elektrodu
 - Uhlík
 - dalších použitých materiálů na záporné elektrodě.
- Dle typu elektrolytu:
 - kapalné
 - pevné (keramické)
 - gelové polymerní

- Podle vlastností – jmenovitého napětí, jmenovité kapacity a životnosti, použití, konstrukce bezpečnostních prvků jako jsou proudové pojistky, ventily, termistory a elektronické obvody.

Li-ion akumulátory patří k nejrozšířenějšímu typu akumulátorů. Lithno-iontové akumulátory jsou dnes používány v celé řadě zařízení, od spotřební elektroniky, přes elektro-automobily až po kontejnerové akumulátory sloužící ke stabilizaci distribučních sítí, ale i v zařízeních pro kosmonautiku. S rozvojem technologií dochází i na poli vývoje lithiových akumulátorů k neustálému vylepšování vlastností Li-ion baterií a testování nových metod a prvků pro jejich výrobu. Mění se měrné energie, velikost vybíjecích a nabíjecích proudů, zvyšuje se životnost akumulátorů, a hlavně se snižuje jejich cena, jak výrobní, tak prodejní. [3]

Mezi bezesporné výhody Li-ion akumulátorů patří:

- Dlouhá životnost – přes 1500 cyklů
- Nízké samovybíjení – cca 5 % za měsíc při +20 °C
- Nízká hmotnost – Li-ion 18650 – 40 g
- Nemají paměťový efekt
- Typické jmenovité napětí 3,6 V
- Vysoká energie - Li-ion 18650 – až 12 330 mWh (3425 mAh/3,6 V)
- Neobsahují olovo, rtuť nebo kadmium – jsou tedy nezávadné pro životní prostředí

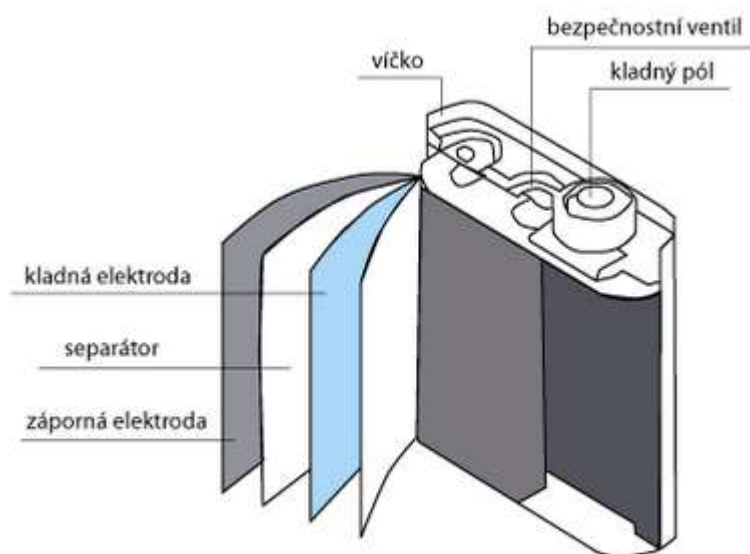
Nevýhody u Li-ion akumulátorů lze spatřovat v jejich vyšší ceně a nižší odolnosti proti přebíjení.

2.1 Složení Li-ion akumulátorů

Li-ion elektrochemický článek je složen ze dvou elektrod, separátoru a elektrolytu. Na rozdíl od primárních článků jsou elektrody tvořeny interkalačními sloučeninami. Složení katody a anody určuje charakteristické vlastnosti Li-ion akumulátoru. I proto jsou v současné době v popředí zájmu vývoje Li-ion článků.

Katoda je tvořena oxidem lithia a kovu, nejčastěji používanými materiály jsou LiCoO_2 a LiMnO_4 , případně LiFePO_4 . Typickým materiálem pro anodu je uhlík ve formě grafitu nebo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [6] Avšak v posledních letech se zkoumají možnosti použití silikonu či využití uhlíkových nanovláken. [7] Používaným elektrolytem je kombinace lithných solí (např. LiPF_6 , LiBF_4 , nebo LiClO_4 a organického rozpouštědla. Separátorem je obvykle mikroporézní polyolefinová membrána vyrobená z polyethylenu (PE), polypropylenu (PP) nebo jejich kombinací, jako vícevrstevná (PP/PE/PP). [6]

Základní složení Li-ion článku je zobrazeno níže:

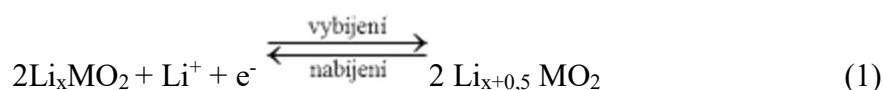


Obr. 1 - Průřez prizmatickým Li-ion akumulátorem [2]

2.2 Elektrochemické procesy Li-ion akumulátorů

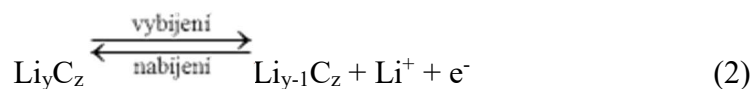
Elektrochemické procesy probíhající při nabíjení a vybíjení lze zjednodušeně vyjádřit následujícími rovnicemi:

Děje na kladné elektrodě:

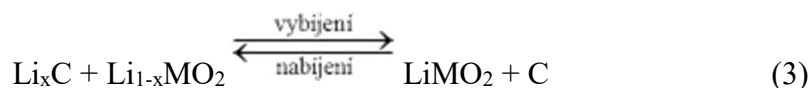


kde M může být některý z kovů tvořících aktivní sloučeninu kladné elektrody, například kobalt, mangan, nikl, vanad.

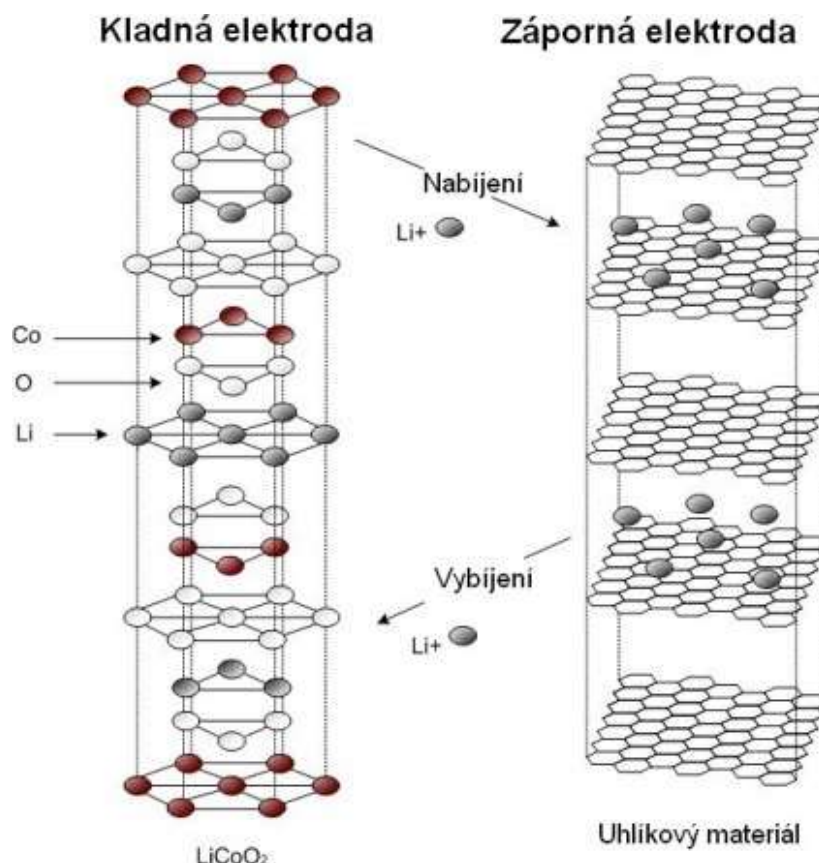
Děje na záporné elektrodě:



Souhrnná reakce je pak vyjádřena rovnicí:



Princip funkce Li-ion akumulátorů je znázorněn na následujícím obrázku:



Obr. 2 - Proces nabíjení a vybíjení Li-ion [8]

Děje probíhající v Li-ion akumulátoru při nabíjení a vybíjení jsou tzv. interkalační procesy. Při těchto procesech dochází k umístění molekuly nebo iontu do mřížky hostitelské sloučeniny, aniž by se změnila její struktura. V tomto případě ani jeden z dvojice elektrodových materiálů nemění svoji makroskopickou a mikroskopickou strukturu. Jak je znázorněno na Obr. 2, při procesu nabíjení hostující ionty zaplňují elektrodu hostitele a při vybíjení se ionty přesunují do opačné elektrody. Zároveň však zůstávají zachovány vlastnosti elektrolytu, což zaručuje dlouhou životnost článku. [8]

2.3 Katodové materiály pro Li-ion

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.1 aktivním materiálem tvořící kladnou elektrodu je u litho-iontových akumulátorů oxid lithia a kovu. Materiály používané pro elektrody lze rozdělit do dvou skupin, a to na interkalační materiály a konverzní materiály. V současné době nejdůležitějšími katodovými materiály pro lithno-iontové akumulátory jsou LiCoO_2 (vrstvená struktura), LiMn_2O_4 (spinel), LiFePO_4 (olivín) a $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (vrstvená struktura), které se řadí do skupiny interkalačních materiálů. Konverzní materiály jsou dosud vyráběny spíše v rámci vývoje, částečně komerčně dostupným je v současnosti katodový materiál Li-S. [9]

LiCoO₂

V současné době je nejvíce používaným materiálem LiCoO₂. Množství lithia v LiCoO₂ je zhruba 7 %. Katodový materiál LiCoO₂ se vyznačuje vrstvenou strukturou. Díky této struktuře dochází k snadnému uvolňování lithných iontů během cyklování. Vlivem opakovaného nabíjení a vybíjení dochází k degradaci struktury aktivní hmoty katody, a ke snižování elektrochemického výkonu. Aby byla zaručena stabilita při cyklování, je nastaven většinou maximální horní potenciál nabíjení na 4,2 V. Přesto jsou kladné elektrody na bázi LiCoO₂ stabilní a se stálou kapacitou jen po omezenou dobu, jelikož při dlouhodobé interkalaci a deinterkalaci lithia dochází k pozvolnému poškození struktury tohoto materiálu. [10]

LiMn₂O₄

Dalším využívaným materiálem je LiMn₂O₄ s tunelovou strukturou. Tento materiál má nízkou toxicitu, oproti LiCoO₂ je levnější a dosahuje dobrých elektrochemických vlastností jako jsou vysoká hustota energie, vyšší článkové napětí a vyšší rozsah pracovních teplot. Jeví se tedy jako atraktivní materiál pro výrobu katod. Avšak při vysokém počtu cyklování a při skladování, ať už v nabitém nebo i nenabitém stavu, dochází k významnému poklesu kapacity. To činí LiMn₂O₄ nevhodným materiálem pro katodu Li-ion akumulátorů pro elektromobily. [11]

LiFePO₄

V popředí zájmu výzkumu a vývoje dalších katodových materiálů se nachází také keramický lithnoželeznatý fosfát LiFePO₄ pro kladné elektrody. Mezi výhody tohoto materiálu patří poměrně nízká cena používaných materiálů a jejich dostupnost, výborná stabilita při vyšším zatížení, malá reaktivita s elektrolytem a vysoká bezpečnost, jelikož nedochází k uvolňování kyslíku ze struktury jako v případě LiCoO₂. Hlavními nevýhodami je nízký potenciál vůči lithiu. Tím z principu fungování naráží na omezenou měrnou kapacitu a hustotu energie. [12]

LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂

Tento materiál patří v současnosti do popředí zájmu výrobců Li-ion akumulátorů a postupně vytlačuje LiCoO₂. Má pozvolný nárůst a pokles vybíjecí charakteristiky, který je způsobený pozvolnou oxidací obsažených prvků, které jsou v základním stavu. Výhodou tohoto materiálu je velká kapacita (vyšší než u LiCoO₂) a vysoký potenciál vůči lithiu a z toho vyplývající vysoká hustota energie. Dalšími výhodami jsou vyšší teplotní stabilita v porovnání s LiCoO₂ a velmi malá reakce s elektrolyty. Nevýhodu LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ lze spatřovat v jeho vyšší ceně, a to kvůli obsaženým prvkům Co a Ni. [12]

Li-S

Jako perspektivní materiál se jeví použití systému lithium-síra, protože síra je dobře dostupná, levná a netoxická a vykazuje řádově vyšší teoretickou měrnou kapacitu a hustotu energie než materiály konvenční. Avšak síry u nedochází k interkalaci lithných

iontů jako u klasických katodových materiálů, ale k vzniku sloučeniny síry a lithia Li_2S . Při konverzi síry dochází ke vzniku polysulfidů rozpustných v elektrolytu, a právě toto rozpouštění vede ke ztrátě hmoty aktivního materiálu, což má za následek značný a rychlý pokles kapacity během cyklování. V zájmu vývoje jsou tak metody, které se snaží negativní vlastnosti síry odstranit nebo je alespoň minimalizovat. [9]

3 SEKUNDÁRNÍ VYUŽITÍ LI-ION AKUMULÁTORŮ

Zatímco baterií z mobilů, notebooků a další drobné elektroniky je sice hodně, ale zároveň obsahují relativně malé množství škodlivých nebo opětovně použitelných látek, v blízké budoucnosti se budeme muset vypořádat s likvidací nebo opětovným využitím velkých baterií z elektromobilů. Celosvětová vládní nařízení zaměřená na splnění emisních limitů CO₂ a na změnu chování spotřebitelů motivují ke zvyšování produkce vozidel s pohonem na elektřinu pomocí lithium-iontové baterie (LIB) s co nejvyšším výkonem. Li-ion akumulátory jsou již plně využívány ve spotřební elektronice a v posledních letech nastupuje trend jejich použití také ve světě elektromobilů a manipulační techniky. Předpokládá se, že počet elektromobilů se v příštích pěti letech ztrojnásobí. To zase posílí poptávku po přepravě a skladování důležitých komponent jako jsou Li-ion baterie. [13]

Klasické olověné baterie z automobilů patří k nejvíce recyklovaným produktům na světě. Avšak Li-ion akumulátory obsahují prvky a další materiály, které nejsou tak cenné jako v případě NiMH baterií, ani tak nebezpečné jako u olověných baterií, a z ekonomického hlediska je v současnosti výhodnější těžit nové lithium. Přesto zůstává otázka, co se ale v budoucnosti stane s miliony baterií z elektromobilů a hybridů? [13]

Například automobilka Tesla garantuje osmi letou výdrž akumulátoru bez citelnějšího úbytku jeho kapacity, tj. snížení kapacity akumulátoru na méně než 80 %. Po snížení kapacity akumulátoru pod 80 % lze teoreticky považovat životní cyklus akumulátoru v elektromobilu za konečný. I při snížené kapacitě však bude možno auto dále provozovat, avšak v méně náročném režimu (druhé auto v rodině, poolové auto ve fleetu pro kratší pojezdky a podobně). Nebo bude nutné nechat články baterie vyměnit. A zde vyvstává otázka následujícího postupu nakládání s původními články akumulátoru. [14]

Recyklace Li-ion akumulátorů s sebou přináší náklady a potenciální odpad. Aby se dosáhlo co největšího zhodnocení těchto akumulátorů před recyklací jak z hlediska ekonomického, tak z hlediska environmentálního, nabízí se jejich využití v sekundárním cyklu. Z ekonomického hlediska je velice nevýhodné články s kapacitou vyšší než 50 % odeslat na likvidaci. V současné době je tedy trend zaměřen na druhotné využití těchto článků. Značné možnosti opakovaného využití baterií, které již nebudou schopné plnohodnotně pohánět elektromobily, se nabízejí především při uchovávání elektrické energie ze solárních či jiných obnovitelných zdrojů. Právě skladování takto získané energie bude do budoucna zásadním problémem, který mohou pomoci řešit i použité baterie. Sluneční a větrné elektrárny vyrábějí elektřinu nepravidelně a nepředvídatelně, a proto je třeba síť vyrovnávat použitím úložišť energie, kterými mohou být právě například obří baterie sestavené z vysloužilých menších Li-ion baterií z elektromobilů. Tyto vysloužilé baterie pak ale mohou najít uplatnění také v domácnostech, například pro

ukládání energie ze střešní solární elektrárny nebo jako záložní zdroj. [15]

Soukromé společnosti a výzkumné instituce již iniciovaly pilotní projekty využití sekundárního životního cyklu baterií pro ukládání energie. Japonská společnost Sumitomo Corporation a Nissan začaly vyvíjet komerčně dostupné systémy pro skladování energie. Zatímco General Motors využívá tyto akumulátory pro vývoj microgrid záložních zdrojů. Energetické společnosti by také mohly využívat akumulátory, tzv. druhé životnosti, pro celou škálu aplikací, například pro snížení potřeby nových distribučních a přenosových sítí, pro krytí odběrových špiček nebo jako doplňkové služby zákazníkům. [14]

Kromě převládajících výhod sekundárního využití Li-ion akumulátorů je však také důležité upozornit, že je nepravděpodobné, že by třetí strany mohly znovu použít celé baterie elektromobilů, aniž by je nejprve rozdělily na úroveň jednotlivých článků, znovu nakonfigurovaly do nového obalu, přidaly nový systém správy baterií (BMS) a následně je zavedly na trh. Tento proces tak bude vyžadovat dodatečné náklady a komplexitu řešení. [14]

4 RECYKLACE LI-ION AKUMULÁTORŮ

Vzhledem k narůstajícímu množství zařízení, přístrojů, techniky, ale i rozvíjejícímu se elektromobilnímu průmyslu, kde jsou používány Li-ion akumulátory, vyvstává na povrch také otázka, jak nakládat s Li-ion akumulátory na konci jejich životního cyklu.

V současné době je i přes značný fenomén recyklace stále recyklováno pouze malé množství akumulátorů. V případě Li-ion akumulátorů se celosvětově jedná o zhruba 5 % použitých baterií, z nichž je zrecyklován veškerý materiál akumulátoru, v ostatních procesech dochází pouze k extrakci dražšího kobaltu a ostatních kovů v nich obsažených. [16]

V porovnání s dalšími, běžně používanými, elektrochemickými články Li-ion obsahuje větší množství prvků, které článek tvoří. Srovnání s olověným a nikl-metal hydridovým akumulátorem je v Tab. 1. [17]

Tab. 1 - Srovnání komponent běžně užívaných sekundárních článků

Komponenta/ typ článku	PB-acid	Ni-MH	Li-ion
Katoda	PbO ₂	Ni(OH) ₂	LiMO ₂
Katodová folie	Pb	Ni foam	Al
Anoda	Pb	MH(AB ₅)	Grafit
Anodová folie	Pb	Poniklovaná ocel	Cu
Elektrolyt	H ₂ SO ₄	KOH	Org. rozpouštědlo + LiPF ₆
Separator	PE or PVC	Polyolefin	PE/PP
Pouzdro článku	PP	Nerezová ocel	Různé (kov, plast)

Právě kvůli použití různých prvků tvořících lithno-iontový akumulátor (LIB) je vývoj recyklačních procesů složitým úkolem, který vyžaduje interakci různých disciplín. Novější procesy recyklace se vyvíjejí za účelem obnovení aktivních katodových materiálů (včetně lithia, které obsahují), které by mohly být znovu použity v bateriích. [18]

Z celkového hlediska je recyklace všech komponent LIB důležitou součástí životního cyklu baterií také s ohledem na životní prostředí a získávání surovin pro výrobu nových akumulátorů. Zdroje kovů použitých v akumulátorech nejsou nevyčerpatelné a jejich těžba je mnohdy spojována s deprivací těžebních oblastí a zatížením ekosystému.

4.1 Světové zásoby kovů zastoupených v Li-ion

Lithium

Jedná se o alkalický, stříbrně bílý kov s nejmenší hustotou ze všech pevných látek. Mezi jeho přednosti patří výborná elektrická a tepelná vodivost. V přírodě se vyskytuje v minerálech nebo v roztocích solných jezer. Na vzduchu samovolně oxiduje, a proto se uchovává ve formě různých sloučenin, např. uhličitan lithný (Li_2CO_3). Přehled minerálů, ve kterých se lithium vyskytuje je v následující tabulce Tab.2. Největší ložiska lithia tvoří solanky, ze kterých pochází až 66 % světové produkce. Ložiska v pevných horninách se podílí 26 % produkce. Sem spadá i ložisko na Cínovci. 8 % světové produkce lithia se vyskytuje v sedimentech. Kromě toho se lithium vyskytuje v malé koncentraci také v mořské vodě a v minerálních pramenech, avšak s těmito zásobami producenti lithia v současnosti nepočítají. [19]

Tab. 2 – Minerály obsahující lithium

Minerál	Chemický vzorec	Obsah Li (%)
Zinnwaldit	$\text{KLiFeAl}(\text{SiAlO}_{10})(\text{F},\text{OH})$	1.4 – 2.4
Lepidolit	$\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	3.6
Spodumen	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3.3
Ambligonit	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$	4.2
Petalit	$(\text{Li},\text{Na})(\text{AlSi}_4\text{O}_{10}) \text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2.72

Do států s největší produkcí lithia se řadí Austrálie, Chile a Argentina, přičemž Austrálie má zásoby lithia v podobě ložisek v pevných horninách, zatímco produkce Chile a Argentiny pochází ze solanek. V Evropě je z hlediska celkových, dosud známých a předpokládaných zásob předním světovým a největším evropským ložiskem lithia Cínovec v České republice a ložisko Jadar v Srbsku. [19]

Poptávka po lithiu neustále roste, nyní většinu lithia dodávají pouze čtyři firmy – Albermarle, SQM, FCM a Tianqi a přestože současná produkce tuto poptávku dostatečně uspokojuje, ani lithium nemá nevyčerpatelné zdroje a jeho separace a výroba z mořské vody je nákladnou operací.

Kobalt

Chemický prvek kobalt je lesklý, šedý, velmi tvrdý a pevný kov, který má feromagnetické vlastnosti. V přírodě se kobalt vyskytuje vždy v přítomnosti niklu. Důležité kobaltové rudy jsou smaltin (CoAs_2), linnaeit (Co_3S_4), carrollit (CuCo_2S_4) a kobaltin (CoAsS), ale největší praktický význam pro průmyslovou výrobu kobaltu mají heterogenit ($\text{CoO}(\text{OH})$) a erytrit ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). [20]

V roce 2012 dosáhla celosvětová těžba kobaltu hodnoty 110 kt, z toho se 60 kt vytěžilo v Kongu, v Kanadě 6,7 kt, v Číně 7 kt, v Rusku 6,2 kt a 4,5 kt v Austrálii. Významným producentem kobaltových rud s roční těžbou 3,7 kt je Kuba. Celosvětové

těžitelné zásoby kobaltu jsou odhadnuty na 7,5 Mt, z toho se 3,4 Mt nalézá v Kongu a 1,2 Mt v Austrálii. V Evropě se kobaltová ruda těží ve velmi malém množství pouze ve Finsku. Na všech světových nalezištích se kobaltonosné minerály těží jako doprovodný produkt při těžbě měděných nebo niklových rud. Toto množství uspokojovalo poptávku na trhu, avšak po sedmi letech přebytku trh letos míří do deficitu. [19]

Celková globální poptávka po kobaltu v roce 2016 činila zhruba 100 kt. Z toho zhruba polovina byla použita v bateriích pro elektrická auta, mobilní telefony, laptopy, digitální kamery a akumulátorové vrtačky. Podle odhadů pak v roce 2021 bude poptáváno 130 kt s deficitem 5340 tun kobaltu. [16]

Hliník

Hliník je na čerstvém řezu stříbrně bílý, lesklý a velice lehký kov. Hliník se používá čistý nebo ve formě slitin jako konstrukční materiál, pro výrobu elektrických vodičů a k výrobě některých kovů aluminotermickým způsobem (titan, chrom, mangan). Celosvětová výroba hliníku se dnes pohybuje okolo 45 Mt. V roce 2012 nejvíce hliníku vyrobila Čína (19 Mt), Rusko (4,2 Mt), Kanada (2,7 Mt), Austrálie (1,9 Mt) a USA (2 Mt). V Evropě je největším producentem hliníku Norsko s roční výrobou 1 Mt a Island (800 kt). [19]

Výroba hliníku není příliš ekologicky příznivá, spotřebovává příliš mnoho energie, na 1 kg Al asi 20 kWh. Uvádí se, že je to až 3x více než při výrobě plastu a až 25x více než při výrobě skla. Je mnohem náročnější na spotřebu vody než druhé dvě uvedené komodity. Zároveň se vyprodukuje velké množství toxického odpadu, na 1 tunu hliníku kolem 0,5 tuny odpadu. Vznikají emise fluoru, které způsobují dýchací potíže a alergie. Recyklace hliníku významně šetří energii a primární suroviny (úspory činí až 95 %). Výroba hliníku recyklací spotřebuje až 20x méně energie než jeho získávání z přírodní rudy. [20]

Měď

Měď je měkký a tažný kov s výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. Uplatňuje se především při výrobě elektrovodičů, v nejrůznějších slitinách. Celosvětové ověřené těžitelné zásoby mědi dosahují 680 Mt, z toho připadá 190 Mt na Chile, 86 Mt na Austrálii, 76 Mt na Peru a 39 Mt na USA. V Evropě jsou největší zásoby měděných rud ve výši 26 Mt čisté mědi v Polsku, které je roční produkcí 430 kt na prvním místě v Evropě, druhé místo patří Bulharsku s roční těžbou 113 kt mědi, ve Švédsku se vytěžilo 76 kt. [19]

Celkové zásoby mědi v ČR dosahují 49 kt, na našem území jsou evidovaná 4 netěžená ložiska s bilancovanými zásobami mědi – Křižanovice, Kutná Hora, Zlaté Hory-Hornické skály a Zlaté Hory-východ. Těžba měděných rud byla v ČR ukončena v roce 1990. [19]

Nikl

Nikl je stříbrobílý, lesklý, kujný a tažný kov s feromagnetickými vlastnostmi.

Nejvyšší obsah niklu (78,58 % Ni) má ze všech nerostů bunsenit NiO. Celkem je známo téměř 200 nerostů s obsahem niklu. Perspektivní zdroj niklu jsou polymetalické konkrce niklu sorbovaného v oxidech železa a manganu na dně Tichého a Indického oceánu.

V roce 2012 dosáhla světová těžba rud niklu hodnoty 2,1 Mt, 330 kt niklových rud se vytěžilo na Filipínách, 320 kt v Indonézii, 270kt v Rusku, 230 kt v Austrálii a 220 kt v Kanadě. Celosvětové těžitelné zásoby niklových rud jsou 75 Mt, z toho připadá 20 Mt na Austrálii, 12 Mt je v Nové Kaledonii, 5,5 Mt zásob je v Brazílii, 6,1 Mt v Rusku a 5,5 Mt na Kubě. Celkové zásoby činí více než 130 Mt. [19]

Díky recyklaci bylo v roce 2016 získáno zhruba 90 kt niklu, což představuje přibližně 43 % roční spotřeby. [21]

4.2 Recyklační procesy

Pro metody recyklace LIB existují 2 možnosti dělení.

- Procesy fyzikální x chemické
- Procesy pyrometalurgické x hydrometalurgické

Tab. 3 - Rozdělení recyklačních metod

Dělení recyklačních procesů								
Fyzikální procesy		Hybridní procesy	Chemické procesy					Biologické procesy
Mechanické procesy	Termické metody	Mechano-chemické procesy	Rozpouštěcí metody	Louhování	Chemická precipitace	Extrakce rozpouštědla	Elektrochemické procesy	Bio-louhování
	Pyrometalurgické		Hydrometalurgické					

Obě tyto dělení se však vzájemně prolínají a často dochází k jejich překrývání a kombinaci, jak je vidět v předcházející tabulce.

Fyzikální procesy zahrnují převážně teplotní pyrometalurgické procedury, mechanické zpracování, mechanochemické procesy a rozkladné procesy. Mezi chemické procesy patří hydrometalurgické louhování v kyselém či zásaditém prostředí, biolouhování, oddělení rozpouštědla, chemické srážení a elektrochemické procesy.

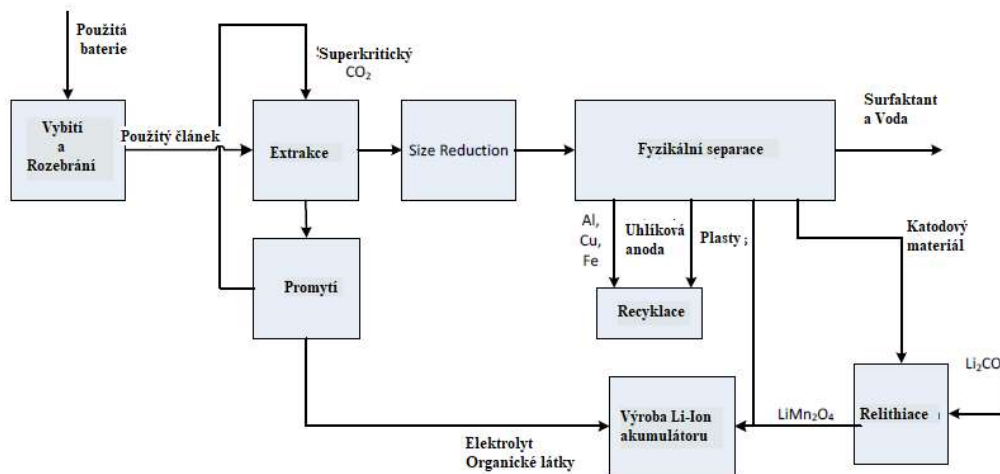
Pyrometalurgické procesy slouží k získávání kobaltu a niklu z LIB, avšak lithium zůstává nezpracované. Zatímco hydrometalurgické metody spolu s biolouhováním získávají také lithium z použitého článku. Ve většině případů však dochází ke kombinaci dvou či více metod a vytváří tak proces, díky kterému může být obnoven téměř veškerý materiál LIB. [22]

V následujících podkapitolách jsou popsány vybrané metody procesů recyklace lithno-iontových akumulátorů.

4.2.1 Přímá recyklace

Jedním z nejjednodušších procesů pro recyklaci je tzv. přímá recyklace. Tento fyzikální proces slouží k opětovnému využití především elektromobilových článků pro dodavatelské řetězce výrobců baterií s malým nebo žádným dalším zpracováním. Porušené a vybité články LIB jsou nejprve umístěny v kontejneru, do kterého je přidán CO_2 a teplota a tlak jsou zvýšeny tak, aby CO_2 přenesly nad kritický bod. Oxid uhličitý extrahuje elektrolyt (ethylmethylkarbonát, diethylkarbonát a LiPF_6) z článků. Elektrolyt se odděluje od plynného CO_2 a po dalším zpracování může být recyklován pro znovu použití v akumulátorech, pokud je považován za ekonomicky výhodný. Články zbavené elektrolytu podléhají pulverizaci nebo jiným krokům redukce článku LIB již bez případné přítomnosti vody nebo kyslíku, aby bylo zabráněno kontaminaci materiálů. Následně jsou jednotlivé komponenty odděleny technikami, které využívají rozdíly v elektrické vodivosti, hustotě nebo jiných vlastnostech. Katodové materiály mohou být před opětovným použitím v bateriích podrobeny re-lithiaci. [22]

Tento proces má tu výhodu, že téměř všechny součásti akumulátorů, včetně hliníku, ale s výjimkou separátorů, se regenerují a mohou být znovu použity v dalším zpracování. Katodové materiály, bez ohledu na typ, představují cenný výrobek z přímé recyklace. Recyklované materiály však bývají použity v aplikacích s méně přísnými požadavky, jelikož zde existuje riziko snížené kvality použitého materiálu. [22]

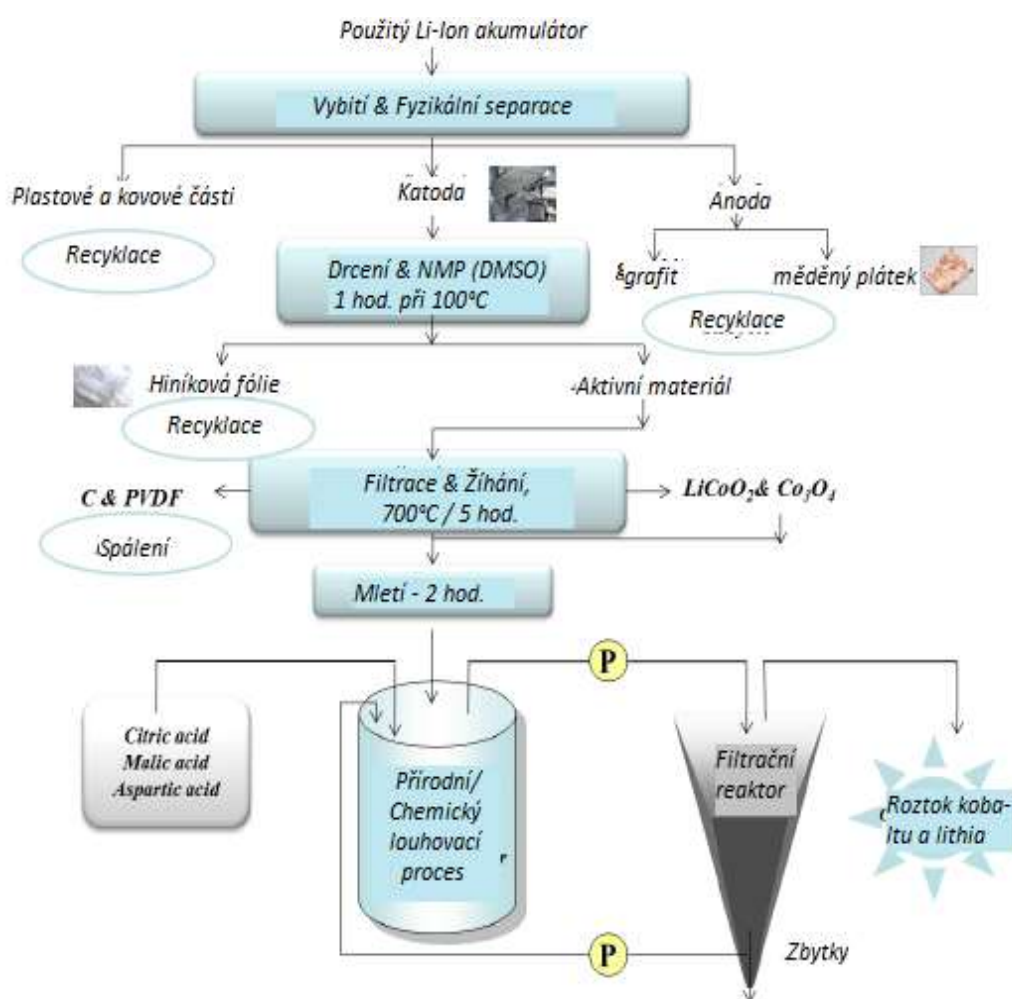


Obr. 3 - Schématické znázornění přímé recyklace [22]

4.2.2 Hydrometalurgické procesy

Hydrometalurgické zpracování je jednou z technik používaných k získání kovů v aktivních materiálech akumulátoru (katody a anody). Jedná se o komplexní proces zahrnující různé chemické metody. V prvním kroku tohoto procesu jsou použité LIB rozebrány na jednotlivé články. Články je nutné nejprve vybit a poté se fyzicky rozdělí na složky katody, anody a pláště. V laboratorním měřítku je oddělení manuální. Katoda je namočená v teplém NMP (N-methylpyrrolidon) nebo jiném rozpouštědle, aby se oddělila od hliníkové fólie. Po namáčení se aktivní materiál podrobí drcení. Dalším krokem procesu je kalcinace při zhruba 700 °C. Tento krok spaluje uhlík a PVDF (polyvinylidenfluorid). Následný krok loužení zahrnuje redukci kovového kobaltu na rozpustnější bivalentní formu peroxidem vodíku a následným chelátem kovů kobaltu a lithia organickou kyselinou. [23]

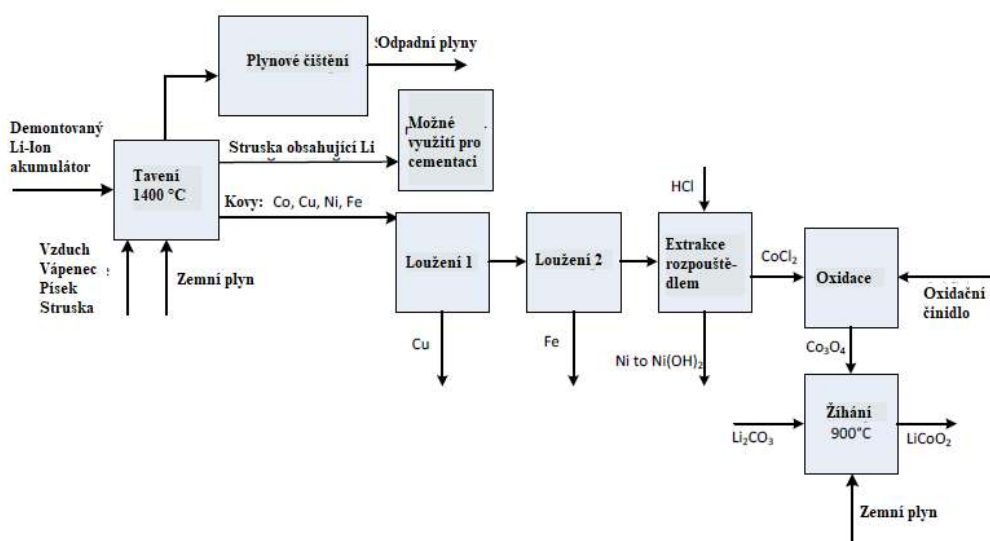
Hydrometalurgické procesy jsou v popředí zájmu vývoje recyklace LIB, a to díky jejich vysoké výtěžnosti všech kovů LIB, ale také díky nižším nárokům na energie a větší šetrnosti k životnímu prostředí. Hydrometalurgický proces je zobrazen na následujícím obrázku.



Obr. 4 – Schématické znázornění hydrometalurgického procesu [22]

4.2.3 Pyrometalurgická recyklace

Mezi stále velice rozšířené metody recyklace akumulátorů patří pyrometalurgický proces. Lithiové iontové baterie, jsou po demontáži přiváděny do vysokoteplotní šachtové pece společně s činidlem za účelem vytvoření strusky. Struska obsahuje lithium, hliník, křemík, vápník, železo nebo mangan, který byl přítomen v katodovém materiálu. Tyto kovy jsou získány ze slitiny loužením. Recyklace hliníku nebo lithia ze strusky není ekonomická ani energeticky účinná, při pyrometalurgickém procesu tak dochází pouze k získání slitin Cu, Co, Ni a Fe. Zároveň se při této metodě uvolují toxické plyny do ovzduší, a proto je pro vyloučení uvolňování potenciálně toxických vedlejších produktů nezbytné zařadit do procesu kroky čištění plynu. Tento proces nyní pracuje komerčně a je úsporný pro baterie s katodovými materiály obsahujícími kobalt a nikl, nikoliv však pro novější konstrukce s manganovým spinelem nebo katalyzátory LiFePO_4 . [22] Schéma pyrometalurgického procesu je zobrazeno níže.



Obr. 5 - Schéma pyrometalurgického procesu [22]

4.2.4 Biolouhování

Jedná se o bio-hydrometalurgické zpracování tuhého odpadu, které je podobné přírodním biogeochemickým kovovým cyklům. Tyto procesy jsou založeny na použití biologických mikroorganismů, jako jsou houby nebo některé druhy bakterií. Biolouhování je založeno na schopnosti mikroorganismů přeměňovat nerozpustné pevné sloučeniny na rozpustné prvky, které mohou být zpětně získány. Tyto metabolity vylučované mikrobiální aktivitou pomáhají vylučovat kovy z odpadu. [24]

Metody biolouhování mají vysokou účinnost pro obnovení lithia, a to více než 95 % a přibližně 90 % návratnosti kobaltu nebo mědi. Avšak vzhledem ke značným nákladům pro pěstování používaných mikroorganismů, se žádná z metod biolouhování nevyužívá v komerční sféře recyklace baterií. [25] [24]

4.2.5 Mechanochemický proces

Efektivní proces regenerace Co a Li z odpadů LIB pomocí mechanochemické metody spočívá v tom, že se společně rozemele LiCoO_2 s polyvinylchloridem (PVC) v kulovém mlýně za přítomnosti vzduchu. Za vzniku Li a Co-chloridů a následným vyluhováním mletého produktu vodou dochází k extrahování Co a Li. V mlecí fázi probíhá mechanochemická reakce mezi LiCoO_2 a PVC za vzniku rozpustných chloridů ve vodě. Stupeň mletí je proto důležitý pro zlepšení výtěžku. PVC hraje důležitou roli jako chloridový zdroj pro mechanochemickou reakci. Mletí usnadňuje mechanochemickou reakci a výtěžnost extrakce jak Co, tak Li. Následné třicetiminutové broušení poskytuje výtěžky Co a Li téměř 100 %. V souladu s tím bylo přibližně 90 % chloru ve vzorku PVC transformováno do anorganických chloridů. Koncepce tohoto procesu je recyklovat užitečné materiály z baterií i PVC. [26]

4.2.6 Rozpouštěcí proces

Mezi procesy, které v současnosti dominují při recyklaci akumulátorů patří také rozpouštěcí proces, který zvyšuje efektivitu maximální výtěžnosti cenných komponentů z akumulátorů. Proces spočívá v oslabení adhezivní síly pojiva, které slouží k uchycení aktivního materiálu elektrod k proudovým kolektorům. Důležitým faktorem je vhodný výběr použitého organického rozpouštědla, které je schopné rozložit pojivo PVDF (polyvinylidenfluorid) nebo PTFE (polytetrafluorethylen). Mezi vhodná rozpouštědla, která byla testována a byla shledána efektivními, patří N-dimethylformamid (DMF), N-dimethylacetamid (DMAC), N-methylpyrrolidon (NMP) a dimethylsulfoxid (DMSO) v pořadí jejich účinnosti rozpouštění zkoumaných adheziv. Například LiCoO_2 bylo získáno z LIB rozpouštěním PVDF v prvních třech rozpouštědlech s největší účinností rozpouštědla DMAC. NMP separovalo $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ a LiCoO_2 z LIB při 40 °C po dobu 15 minut a při teplotě 100 °C po dobu 1 h. Avšak cena NMP je relativně vysoká, a tak je jeho použití neekonomické a nevhodné pro velkoobjemové aplikace. Rozpouštědlo DMSO se díky nižší ceně a šetrnosti k životnímu prostředí patří mezi nejvhodnější. Navíc čisté lesklé kolektory hliníkové folie separované z elektrod mohou být použity pro další aplikace v laboratořích nebo průmyslu. [27]

4.2.7 Elektrochemické procesy

Použití potenciostatické elektrolýzy je jednou z možností extrahování kobaltu z použitých LIB. Kobaltové ionty, extrahované z odpadu LiCoO_2 , jsou loužením za použití roztoku kyseliny dusičné potenciostaticky převedeny na titanovou elektrodu jako hydroxid kobaltnatý a následnou dehydratací se získá oxid kobaltu. Hydroxidové ionty se vytvářejí v blízkosti elektrody elektroredukcí rozpuštěného kyslíku a dusičnanové ionty zvyšují místní povrchové pH titanu. Za vhodných podmínek pH se na titanovém substrátu vysráží hydroxid kobaltnatý a následné zahřívání hydroxidu kobaltnatého vede k tvorbě oxidu kobaltnatého.

Elektrochemické metody mají vysoké procento výtěžnosti kobaltu z LIB, avšak jsou náročné z hlediska vysokého množství spotřebované elektrické energie. [28]

4.3 Legislativa recyklace akumulátorů v ČR

Problematickou sběru a recyklace baterií a akumulátorů se v EU zabývá Směrnice 2006/66/ES o bateriích akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech. Evropský parlament schválil směrnici o sběru a recyklaci baterií a akumulátorů, která zavádí jednotná pravidla pro všech 25 členských států od roku 2008 a zároveň zakazuje prodej baterií a akumulátorů s vysokým obsahem některých těžkých kovů – rtuti a kadmia. Legislativa EU si klade za cíl snížit ohrožení životního prostředí a lidského zdraví toxickými látkami. Nová pravidla předpokládala, že v roce 2016 by mělo být tříděno a recyklováno nejméně 45 % baterií a akumulátorů. Česká Republika těchto cílů dosáhla, ovšem vzhledem k neustále rostoucí výrobě baterií je třeba stále jejich sběr zlepšovat a zefektivňovat. [29]

Evropská unie odhaduje, že je nutné každý rok vyřešit 160 000 tun baterií používaných občany a úřady, 190 000 tun baterií, které produkuje průmysl a 800 000 tun automobilových baterií

Směrnice udává, že členské státy mají povinnost zajistit pro odpadní přenosné baterie a akumulátory vhodné systémy sběru, které splní určité podmínky, mezi které patří, že systémy sběru nesmí být pro koncové uživatele zpoplatněny a ani je nesmí nutit ke koupi nového akumulátoru nebo baterie, dále také musí umožnit koncovým uživatelům možnost odložit baterie na dostupném sběrném místě v jejich okolí při zohlednění hustoty zalidnění. Podmínkou pro distributory je pak to, aby přijímali nazpět baterie a akumulátory, avšak pouze v případě, že neexistuje efektivní sběrný systém (2006/66/ES). Zároveň je její součástí také Nařízení komise (EU) č.493/2012 o provádění výpočtu účinnosti jednotlivých procesů recyklace. Aby se podpořilo zlepšení existujících a vytvoření nových recyklačních a zpracovatelských technologií, měl by stanovené minimální recyklační účinnosti dosáhnout každý recyklační proces. [30]

Metoda výpočtu recyklační účinnosti procesu recyklace odpadních baterií a akumulátorů

Recyklační účinnost procesu recyklace se vypočítá takto

$$R_E = \frac{\Sigma m_{\text{výstup}}}{m_{\text{vstup}}} \cdot 100 [\text{hmot. \%}] \quad (4)$$

kde:

R_E = vypočítaná recyklační účinnost procesu recyklace pro účely čl. 12 odst. 4 směrnice 2006/66/ES (v hmotnostních %);

$m_{\text{výstup}}$ = hmotnost výstupních frakcí vzniklých recyklací za kalendářní rok;

m_{vstup} = hmotnost vstupních frakcí vstupujících do procesu recyklace za kalendářní rok.

Recyklační účinnost procesu recyklace se vypočítá samostatně pro tyto typy odpadních baterií:

- olovené baterie a akumulátory,
- nikl-kadmiové baterie a akumulátory,
- jiné baterie a akumulátory.

Recyklační účinnost se vypočítá na základě celkového chemického složení (na úrovni prvků/sloučenin) vstupních a výstupních frakcí. Vstupní frakce se týká následující:

- subjekty provádějící recyklaci určí podíl různých typů odpadních baterií nebo akumulátorů přítomných ve vstupní frakci provedením třídící analýzy frakce (na základě průběžného nebo reprezentativního odběru vzorků),
- chemické složení každého typu odpadní baterie nebo akumulátoru přítomného ve vstupní frakci je určeno na základě chemického složení nových baterií a akumulátorů při uvedení na trh nebo na základě dostupných údajů od subjektů provádějících recyklaci nebo informací poskytnutých výrobcí baterií,
- subjekty provádějící recyklaci určí celkové chemické složení vstupní frakce použitím analýzy chemického složení typů baterií nebo akumulátorů přítomných ve vstupní frakci.

Emise do ovzduší se do recyklační účinnosti nezapočítávají.

Hmotnost výstupních frakcí vznikajících recyklací je hmotnost sušiny prvků nebo sloučenin obsažených ve frakcích vzniklých recyklací odpadních baterií a akumulátorů za kalendářní rok [v tunách]. Za výstupní frakce může být, mimo jiné, považováno následující:

- uhlík, který se ve skutečnosti používá jako redukční činidlo nebo který je složkou výstupní frakce procesu recyklace, pokud pochází ze vstupních odpadních baterií nebo akumulátorů, za předpokladu, že je certifikován nezávislým vědeckým orgánem a je veřejně dostupný. Uhlík, který se používá pro energetické využití, se do recyklační účinnosti nezapočítává,
- kyslík, použitý jako oxidační činidlo, pokud pochází ze vstupních odpadních baterií a akumulátorů a pokud je složkou výstupní frakce procesu recyklace. Kyslík pocházející z atmosféry se do recyklační účinnosti nezapočítává,
- materiály baterií a akumulátorů obsažené ve strusce, které jsou vhodné a používané pro účely recyklace podle čl. 3 odst. 8 směrnice 2006/66/ES mimo stavby skládky či zasypávání, je-li to v souladu s vnitrostátními požadavky.

Hmotnost vstupních frakcí vstupujících do procesu recyklace baterií je hmotnost sebraných odpadních baterií a akumulátorů v sušině vstupující do procesu recyklace

za kalendářní rok [v tunách], včetně:

— kapalin a kyselin,

— hmotnosti vnějšího pláště odpadních baterií a akumulátorů,

a vyjma: — hmotnosti vnějších obalů napájecí sady. [30]

PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část diplomové práce byla věnována optimalizaci metody recyklace katodového materiálu z použitého lithno-iontového akumulátorů. Jako vzorek byl zvolen prizmatický akumulátor využívaný v mobilních zařízeních Microsoft Lumia. Cílem bylo rozebrání akumulátorů na jednotlivé komponenty, změření jejich parametrů a následné oddělení aktivní vrstvy kladné elektrody a recyklování získaného katodového materiálu. Extrahovaný a resyntetizovaný aktivní materiál kladné elektrody byl podroben fyzikálním a elektrochemickým analýzám uvedených v následujících podkapitolách.

Pro samotnou resyntézu aktivního materiálu kladné elektrody a její opětovné výroby byl použit akumulátor z telefonu Microsoft Lumia, který bude podrobněji popsán níže.

Veškeré procesy spojené s recyklací zvoleného Li-ion akumulátoru probíhaly na fakultě Elektrotechniky a komunikačních technologií na VUT v Brně v laboratořích, kde byly vhodné podmínky pro přípravu, analýzu a měření praktické části.



Obr. 6 - Rozebírané akumulátory

5 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A POUŽITÉ METODY

5.1 Přístrojové vybavení

5.1.1 Kulový vibrační mlýnek PULVERISETTE0

Mlýnek s jednou mlecí koulí sloužící pro jemné mletí suchých laboratorních vzorků nebo pevných látek v suspenzi, či pro homogenizaci emulzí a past. Mlýnek mele vzorky rázem a účinkem tření. Na začátku mletí dochází k drcení hrubých částí úderem a rázem koulí, díky kymácivému pohybu koule jsou jemné částice mlety třením. Při mletí nádoba přechází do elektromagnetického kmitání a vzorek přenáší kmitání na kouli, přičemž energie koule je volně nastavitelná i během mlecího procesu. [31]



Obr. 7 - Kulový mlýnek PULVERISETTE0 [31]

5.1.2 Odporová pec Clasic-Clare 4.0

Jedná se o elektrickou vakuovou pec v elevátorovém provedení. Pece jsou vybaveny vysoce pevnostní nerezovou vakuovou vnější nádobou, rotační vývěvou, aparaturou pro přívod a odvod technických plynů, explozní klapkou, případně zařízením na spalování plynů a programovatelným regulátorem CLARE 4.0. Tento druh pece umožňuje provádět tepelné zpracování vsázky ve vakuu nebo atmosféře inertních plynů. Pece jsou určeny zejména k lesklému žíhání, kalení inertním plynem, popouštění, kapilárnímu pájení, odplynování, slinování, difusnímu svařování, sušení, sublimace, sycení křemíkem, syntéze, temperování, vytvrzování. [32]



Obr. 8 - Odporová pec Clasic

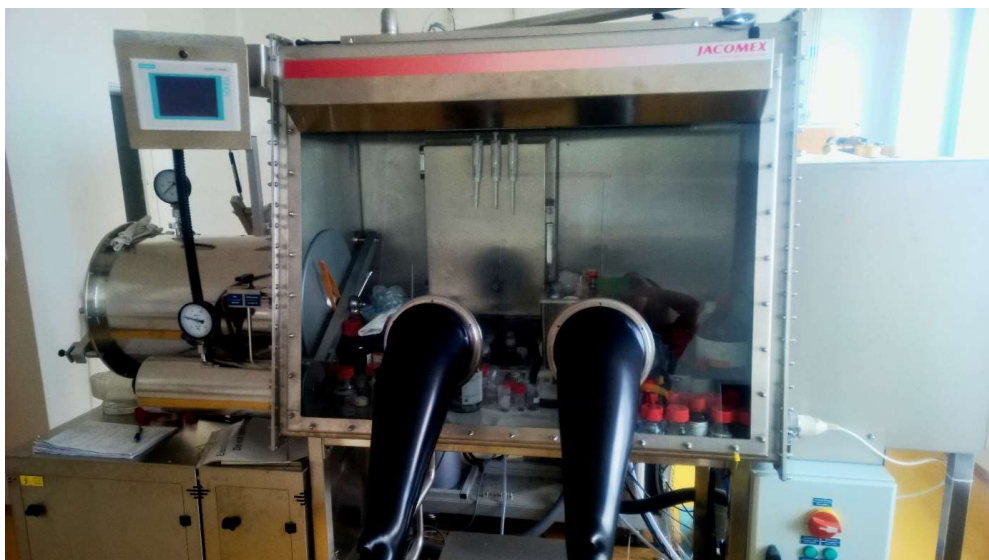
5.1.3 Laboratorní lis

Použitý lis CARVER 3851–0 je manuální hydraulický lis vybavený dvěma manometry (tlakoměry), měřícími v jednotkách metrických tun (MT). První má měřicí rozsah 0-1 MT, druhý 0-10 MT. [33]

5.1.4 Rukavicový box Jacomex

Rukavicový box Jacomex (Obr. 9) je vzduchotěsný box s inertní atmosférou uvnitř. Použitým inertním plynem je Argon 4.8. Součástí vybavení přístroje jsou dvě pryžové rukavice sloužící pro manipulaci v boxu, přetlaková komora pro vkládání vzorků, pomůcek a dalšího materiálu a také integrovaná sušárna a chladnička. Rukavicový box se používá pro práci s chemikáliemi citlivými na kyslík a / nebo vlhkost vzduchu. Box Jacomex je vysoce účinná čisticí jednotka, která udržuje nízké obsah kyslíku a vlhkosti vzduchu (<1 ppm), je také vybavena čisticí jednotkou pro organická rozpouštědla, která umožňuje práci s těkavými rozpouštědly.

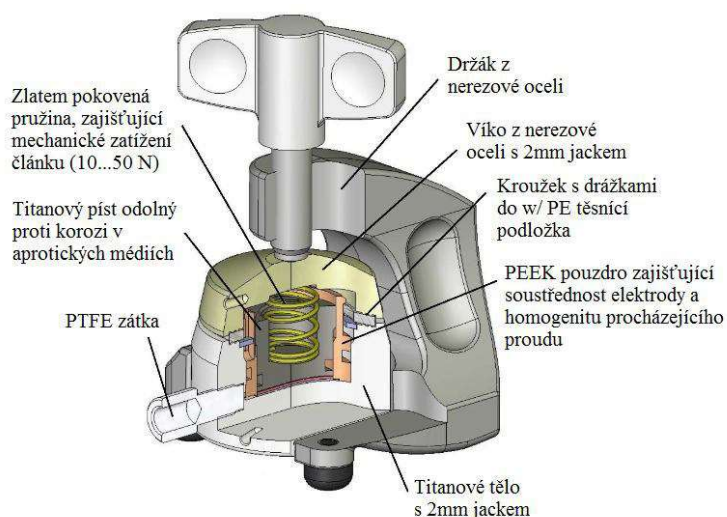
Jsou zde trvale umístěny analytické váhy, např. pro přesné vážení množství katalyzátoru. Jacomex obsahuje vstupy pro USB a BNC rozhraní, které umožňují shromažďování dat z reakcí uvnitř (teplota, vodivost, pH) [34]



Obr. 9 - Suchý rukavicový box Jacomex

5.1.5 Měřící cela ECC-Std

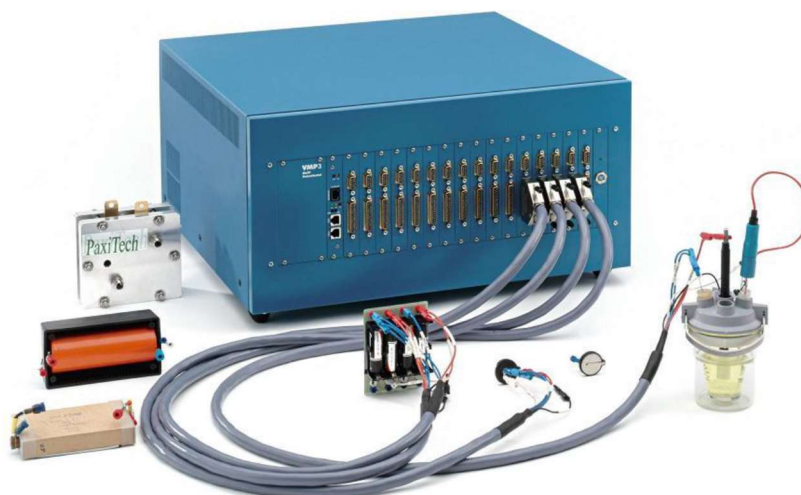
Elektrochemická cela určená pro měření Li-ion článků nebo kondenzátorových systémů je sestavena z držáku z nerezové oceli, titanového těla, ve kterém je umístěno PEEK (polyether-ether-eton) pouzdro, které přichází do styku s elektrodami a elektrolytem. Cela je charakterizována přesnou sendvičovou geometrií s průměrem 18 mm, nastavitelným homogenním tlakem na elektrody, rychlou montáží, demontáží i snadným čištěním a možností znovupoužití. Je vhodná pro měření cyklické voltametrie, galvanostatické cyklování i měření impedanční spektroskopie a celkové zkoumání funkčnosti a životnosti měřených elektrod. [35]



Obr. 10 - Popis elektrochemické cely [35]

5.1.6 Potenciostatická stanice VMP3

Vícekanálový potenciostat od společnosti BioLogic slouží k téměř veškerým elektrochemickým měřicím aplikacím – obecná elektrochemie, měření koroze materiálu, proměřování akumulátorů, baterií nebo senzorů. Přístroj se skládá z počítačové jednotky a šestnácti nezávislých kanálů. Měření jsou nastavována pomocí softwaru EC-Lab v počítači, ke kterému je zařízení připojeno pomocí USB kabelu nebo přes Ethernet. [36]



Obr. 11 - Vícekanálová potenciostatická stanice [36]

5.2 Použité metody analýzy

Pro analýzu získaných vzorků aktivního materiálu kladné elektrody bylo v této práci využito několika metod. Pro zjištění struktury a chemického složení aktivního materiálu byly jednotlivé vzorky zkoumány rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) a analyzovány pomocí energiově disperzní spektroskopii (EDS) a rentgenové difrakční krystalografii (XRD).

Vyrobené recyklované kladné elektrody byly poté podrobeny elektrochemickým měřením, a to cyklické voltametii a galvanostatickému cyklování.

5.2.1 SEM a EDS analýza

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) je v současnosti považována za standardní metodu užívanou při studiu struktury materiálů. Nejlepší rastrovací elektronové mikroskopy jsou schopny dosáhnout rozlišení až 0,4 nm a zvětšení 1 000 000×. Principem pozorování v rastrovacím elektronovém mikroskopu je interakce primárních elektronů s povrchem vzorku za uvolnění sekundárních elektronů, které jsou snímány detektory. Detekovány jsou sekundární elektrony, což jsou primárním svazkem excitované elektrony z vnějších slupek atomů a odražené elektrony, které jsou ovlivněny atomovým jádrem. Detekce sekundárních elektronů přináší informaci o reliéfu vzorku s velkým rozlišením a se značně velkou hloubkou ostrosti nedosažitelnou optickými mikroskopy. Detekce odražených elektronů přináší více informací o vzorku. [37]

SEM je také schopen provádět analýzy vybraných bodových míst na vzorku. Tento přístup je obzvláště užitečný v kvalitativním stanovení chemických kompozic (pomocí EDS), krystalické struktury a krystalických orientací (pomocí EBSD). [37]

Při energiově disperzní spektroskopii (EDS) je využíváno emitovaných rentgenových paprsků vzniklých dopadem primárního elektronu na valenční elektron prvku, kde je tento elektron vyražen a poté nahrazen elektronem z nižší slupky. Každý prvek má jinou energii rentgenového záření a podle typu a kvanta rentgenového záření je určen typ a množství prvku ve vzorku. Systém EDS je obvykle integrován do mikroskopu SEM a zahrnuje citlivý rentgenový detektor a software pro shromažďování a analýzu energetických spekter. Detektor je umístěn ve vzorkové komoře hlavního přístroje. Nejběžnější detektory jsou vyrobeny z krystalů Si (Li) nebo jsou použity křemíkové driftové detektory. [38]

5.2.2 XRD Analýza

Rentgenová difrakční krystalografie je rychlá analytická metoda primárně používaná pro fázovou identifikaci krystalických materiálů. Poskytuje také informace o rozměrech jednotlivých částic struktury. Při XRD analýze je důležité, aby byl analyzovaný materiál homogenizován.

Principem XRD je interference monochromatických rentgenových paprsků s elektrony atomů krystalického vzorku. Tyto paprsky jsou generovány rentgenovou trubicí, následně monochromatizovány pomocí filtrů a usměrněny kolimátory na povrch vzorku. Protože jsou atomy v krystalu pravidelně uspořádány, vybuzečné rozptýlené sekundární záření se interferencí v některých směrech zesiluje a produkuje tzv. difraktované záření, které vzniká při splnění Braggovi podmínky vyjádřené následující rovnicí. [38]

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (5)$$

Detekovaná difrakční maxima, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru, pak umožňují zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. [39]

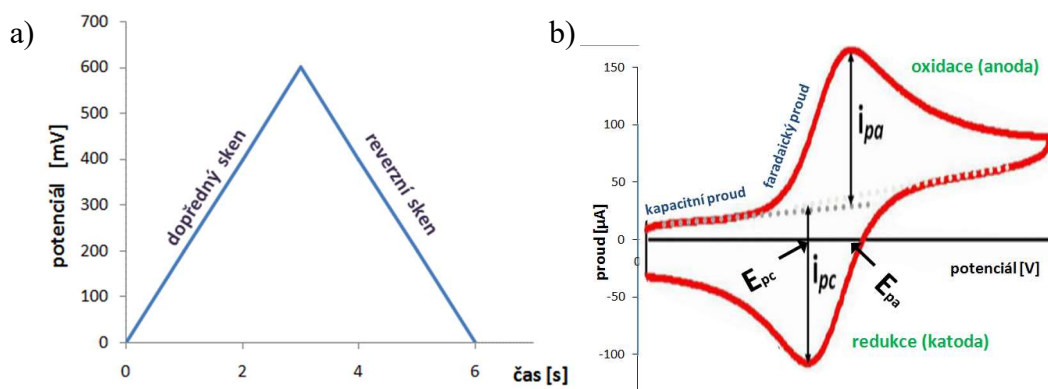
Na rozdíl od elektronové mikroskopie poskytuje parametry globální, tj. z poměrně velkého objemu zkoumaného materiálu. Hodí se tedy lépe ke kvantitativním charakteristikám. Příprava vzorku většinou nečiní problémy, a především nezanášá do vzorku mikrostrukturní změny. [40]

5.2.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je nejrozšířenější technikou pro získávání kvalitativních informací o elektrochemických reakcích. CV poskytuje informace o redoxních procesech, heterogenních reakcích přenosu elektronů a adsorpčních procesech. Umožňuje rychlé určení redoxního potenciálu elektroaktivních látek.

CV se sestává z lineárního snímání potenciálu stacionární pracovní elektrody s využitím trojúhelníkového potenciálního průběhu (Obr. 12a). Během CV potenciometr měří proud vyplývající z elektrochemických reakcí (po uplatnění potenciálu). Výsledkem cyklické voltametrie je tzv. voltamogram zobrazující závislost proudu protékajícího soustavou na vložení napětí. Z voltamogramu je možné určit potenciálové okno, ve kterém je materiál elektrochemicky aktivní, kapacitu, difuzní koeficient a také sledovat změny elektrochemické aktivity v závislosti na rychlosti skenu a počtu provedených cyklů a tím určit jeho stabilitu. [41]

Jak je vidět na Obr. 12b) cyklický voltamogram obsahuje uzavřenou křivku závislosti proudu na měnícím se napětí, kterou tvoří záznam dopředného a zpětného skenu. Pokud je technika omezena jen na polovinu cyklu, hovoříme o tzv. LSV metodě (linear sweep voltammetry). [42]



Obr. 12 – a) Průběh vstupního signálu cyklické voltametrie; b) Výstupní VA charakteristika [42]

5.2.4 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Jedná se o měřicí metodu sloužící k analýze chování aktivní hmoty elektrod v režimu nabíjení a vybíjení. Principem této metody je průchod konstantního proudu pracovní elektrodou, přičemž je sledována závislost potenciálu této pracovní elektrody. Ten je určován poměrem aktivit redukované a oxidované elektrody na čase. Hodnota proudu procházejícího mezi elektrodami je nastavena jako násobek určené vybíjecí kapacity pracovní elektrody, kdy proud hodnoty 1 C odpovídá náboji dodaného za jednu hodinu odpovídající kapacitě katodového materiálu. Potenciálové omezení určuje, jakého mezního napětí v nabitém a vybitém stavu může článek dosahovat.

Pro interpretaci naměřených výsledků lze použít časovou závislost napětí na článku nebo naměřená data vyhodnotit pomocí tzv. nabíjecích a vybíjecích charakteristik zobrazovaných jako závislost dodaného či odebraného náboje na napětí na článku.

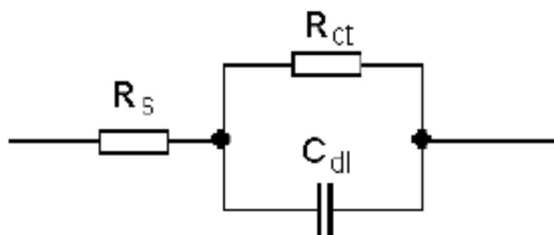
Galvanostatické cyklování slouží ke zjištění nejen kapacity elektrody, změny potenciálu a sledování stability elektrody, ale také lze určit termodynamickou reverzibilitu nebo další parametry elektrod. [38] [43]

5.2.5 Elektroimpedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda, kterou lze zkoumat objemové a mezifázové elektrické vlastnosti různých druhů materiálů spojených s elektrodovým podkladem. Pro snímání charakteristik impedance elektrody jsou využívány signály střídavého napětí s malou amplitudou (5-10 mV) a měří se střídavá složka proudové odezvy. Měření může probíhat buďto při zvoleném potenciálu, nebo se měří při potenciálu nezatíženého obvodu, obvykle v tříelektrodovém zapojení potenciostatu.

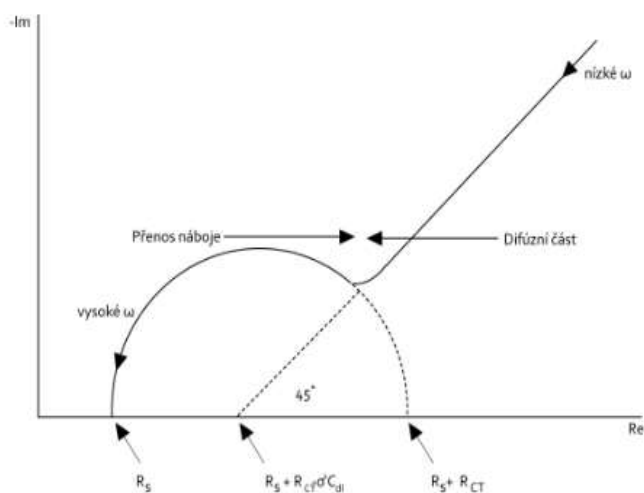
Výsledkem měření je frekvenčně závislý odpor systému, tedy impedance mající dvě složky – reálnou část (Re) a imaginární část (Im). Systém je popsán prostřednictvím elektrického zapojení rezistorů, kondenzátoru a cívky do obvodu složeného ze sériových a paralelních kombinací těchto prvků. Typické zapojení popisuje tzv. Randlesův ekvivalentní obvod (Obr. 13)

Tento model je složen z odporu elektrolytu R_e v sériovém zapojení s paralelní kombinací odporu přenosu náboje R_{ct} a kapacity elektrické dvojvrstvy C_{dl} . Rezistor souvisí s vodivostí vzorku, kondenzátor pak s polarizačními procesy.



Obr. 13 - Randlesův ekvivalentní obvod [43]

Výsledky měření lze interpretovat pomocí Nyquistova grafu (Obr. 14), kde je na ose x zobrazena reálná část impedance (Re) a na ose y imaginární část impedance (Im).



Obr. 14 - Nyquistův diagram [43]

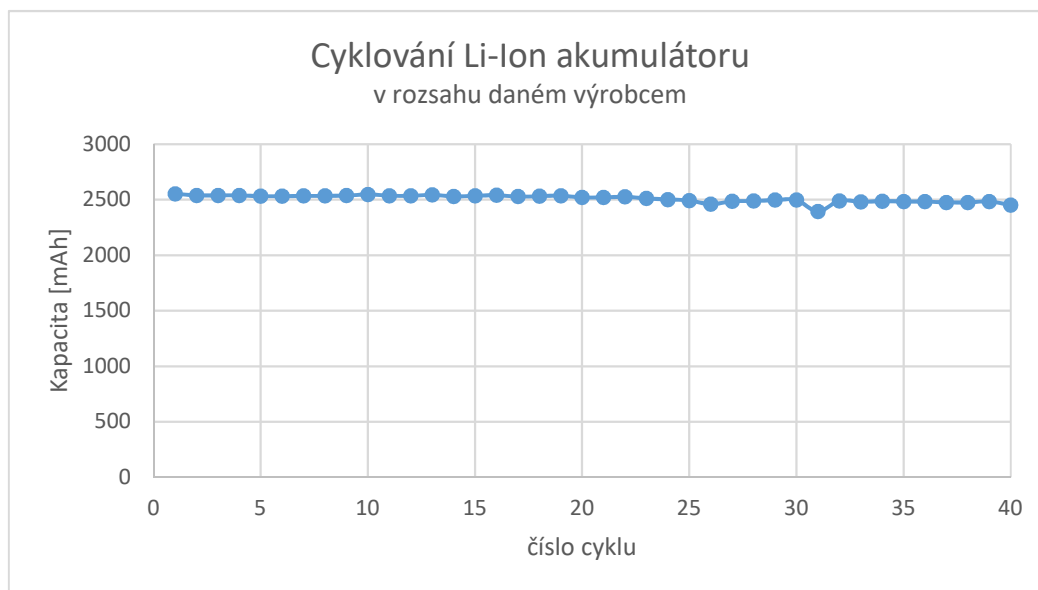
EIS nachází své využití v procesech kontroly baterií, polovodičů, v technologii tenkých filmů, při návrhu a vývoji senzorových systémů či při monitorování koroze. Jedná se o metodu sloužící především ke kvalitativnímu popisu elektrochemického chování systému. [43]

6 PROCES RECYKLACE AKUMULÁTORU

6.1 Analýza vybraného Li-ion akumulátoru

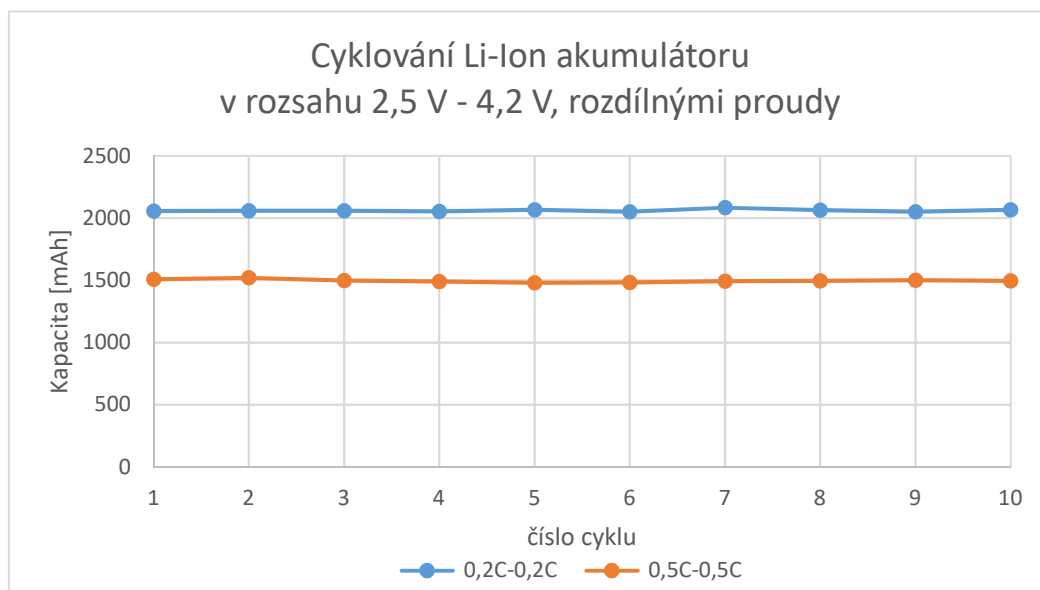
Před samotným rozebráním a provedenou recyklací kladné elektrody byl nejdříve celý Li-ion akumulátor cyklován 40-ti nabíjecími a vybíjecími cykly v rozsahu daném výrobcem. Akumulátor byl do 4,35V nabíjen 0,5 CC CV (constant current; constant voltage) a vybíjen 0,2 C do 3 V. Následně znovu cyklován od 2,5 – 4,2 V, nejprve nabíjen/vybíjen hodnotami 0,2 C / 0,2 C konstantním proudem, a poté ještě jednou hodnotami 0,5 C / 0,5 C, také konstantním proudem.

Průběh kapacity Li-ion akumulátoru při cyklování je zobrazen na Obr. 15. Li-ion akumulátor mobilního telefonu Microsoft Lumia disponoval počáteční kapacitou 2554,5 mAh oproti kapacitě 3340 mAh deklarovaných výrobcem. Po 40-ti cyklech jeho kapacita klesla na 2452,0 mAh, což činí zhruba 4%. Změřená plocha katody činila 780 cm² a aktivní materiál nanesený na hliníkové fólii vážil 15,98 g. Z toho plyne, že kapacita LiCoO₂ na 1 gram aktivní hmoty je 154,4 mAh/g.



Obr. 15 - Kapacita Li-ion akumulátoru při cyklování v rozsahu 2,5 V- 4,35 V

Při zatížení proudem 0,2 C v potenciálovém okně 2,5 V - 4,2 V dosahovala kapacita Li-ion akumulátoru 2056,2 mAh (odpovídá kapacitě 140,1 mAh/g) a po 10-ti cyklech nebyl zaznamenán její pokles. Stejně stability v 10-ti cyklech vykazoval akumulátor i při zatížení proudem 0,5 C, avšak v tomto případě byla jeho maximální kapacita 1508,28 mAh, tedy 102,6 mAh/g. Testovaný akumulátor se tedy i při zvyšování zátěže choval velmi stabilně a nedocházelo k poklesu kapacity během cyklování při jednotlivých zatíženích. Jak je vidět z Obr. 16 došlo pouze k celkovému poklesu kapacity při cyklování vyšším proudem.



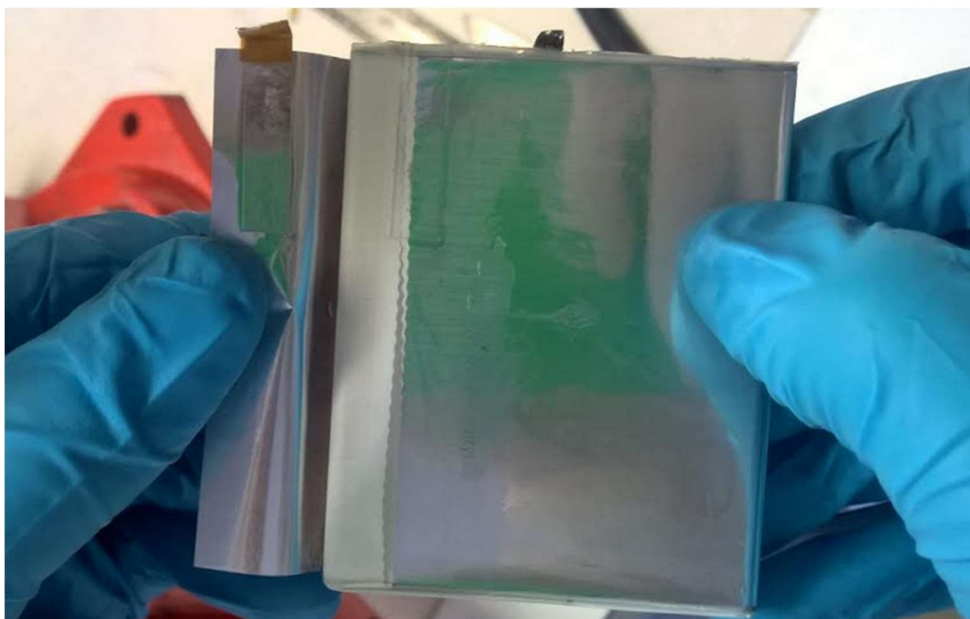
Obr. 16 – Kapacita Li-ion akumulátoru při cyklování v rozsahu 2,5 V- 4,2 V

6.2 Rozebrání akumulátoru

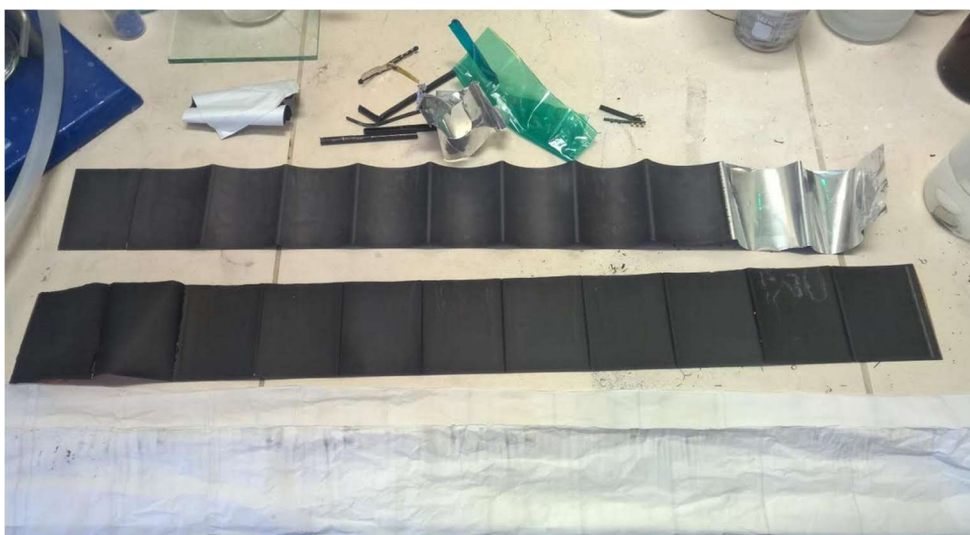
Jako první vzorek byl použit prizmatický Li-ion akumulátor Microsoft BV-T4D s deklarovanou kapacitou 3340 mAh z mobilního telefonu Microsoft Lumia 950 XL. Veškerá manipulace při rozebírání akumulátoru probíhala v laboratorní digestoři, aby byla zaručena provozní bezpečnost. Na zřetel musela být brána i možnost exploze nebo vznícení se akumulátoru. Nejdříve byl odstraněna černá folie a plastový rám kolem kovového obalu. Následně byl odřezán čip a sejmuto kovový obal s krycí fólií. Poté bylo možné rozmotat jednotlivé vrstvy katody, anody a separátoru. Jak na kladné elektrodě, tak na záporné elektrodě, bylo v místech ohybu patrné narušení aktivní vrstvy.



Obr. 17 – Rozřezávání akumulátoru



Obr. 18 - Hliníková fólie s naneseným katodovým materiálem



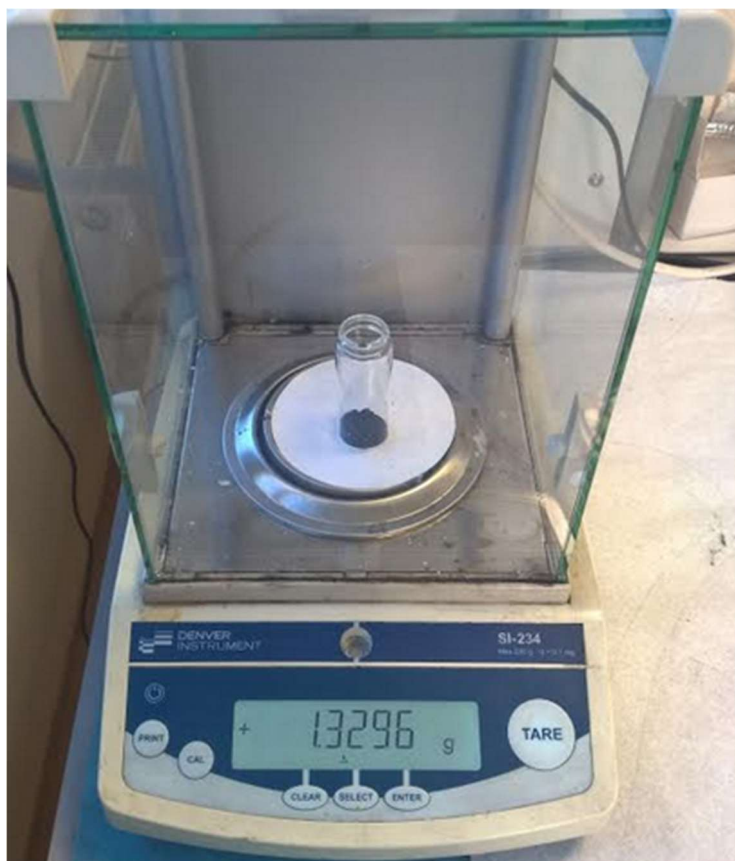
Obr. 19 - Všechny součásti akumulátoru

Po separaci byly jednotlivé součásti akumulátoru zváženy a změřeny. Změřená plocha katody činila 780 cm^2 . Veškerý materiál separovaný z akumulátoru vážil 50,096 g, přičemž jeho původní váha byla 51,148 g. Katoda vážila 19,123 g.

6.3 Extrakce aktivní vrstvy kladné elektrody

Pro extrakci aktivní vrstvy kladné elektrody byl zvolen rozpouštěcí proces. Po zvážení a změření byl jeden díl o rozměrech 6,9x5 cm vložen do rozpouštědla. Jako první bylo zvoleno polární rozpouštědlo DMSO (dimethylsulfoxid), které je téměř netoxické a příznivá je i jeho cena. Nejprve byl vzorek v rozpouštědle ponechán přes noc. Ani poté ale nebyl aktivní materiál z hliníkové folie snadno odstranitelný a bylo nutné DMSO hodinu zahřívát při 80-ti stupních Celsia. Následně byl aktivní materiál z folie seškrabán. Z jednoho dílu katody bylo získáno 1,5984 g aktivního materiálu. Po jeho vysušení jsme pak obdrželi 1,3296 g (viz Obr. 20)

Druhou variantou použitého rozpouštědla pro separaci aktivního materiálu z katody bylo NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone). Oproti DMSO je rozpouštědlo NMP mnohonásobně více toxické, karcinogenní a mutagenní, a především cenově dražší, tudíž představuje jak environmentální, tak ekonomickou zátěž. Avšak při použití tohoto rozpouštědla byl aktivní materiál z hliníkové folie odstraněn snadněji. A to bez nutnosti látku zahřívát.



Obr. 20 - Vysušená aktivní hmota katody

7 PŘÍPRAVA RECYKLOVANÉ Kladné ELEKTRODY

Dalším krokem praktické části diplomové práce byla příprava recyklovaného aktivního materiálu kladné elektrody Li-ion článku. Pro výrobu kladné elektrody byl použit získaný vysušený materiál katody. Bylo zvoleno 5 postupů lišících se použitou žíhací teplotou extrahovaného materiálu a množstvím dodaného Li_2CO_3 (uhličitán lithný). Technologický postup výroby navázal na minulé diplomové a disertační práce vycházející z reakce z pevné fáze – viz [12].

7.1 Příprava aktivního materiálu LiCoO_2 .

Získaným materiálem z použitého Li-ion akumulátoru byla po extrakci v DMSO aktivní hmota kladné elektrody. Ta však mohla obsahovat zbytky dalších látek, které byly použity při výrobě akumulátoru. Zároveň také používáním akumulátoru, kdy dochází k interkalačním procesům ve struktuře elektrod, i jeho samotným rozebráním dochází ke znehodnocování této aktivní hmoty. Proto byla pro úpravu aktivní hmoty zvolena část postupu z metody reakce z pevné fáze (tento postup byl zvolen také na základě výsledků fyzikálních analýz původního materiálu, díky kterým byl určen typ katodového materiálu).

Aktivní materiál byl po vysušení nejprve rozemlet v kulovém mlýně po dobu 20 min a následně rozdělen na 5 vzorků z nichž každý byl modifikován jiným způsobem:

Vzorek č. 1 – ponechán bez úpravy

Vzorek č. 2 – žíháno na $500\text{ }^\circ\text{C}$ / 8 hodin

Vzorek č. 3 – žíháno na $950\text{ }^\circ\text{C}$ / 8 hodin

Vzorek č. 4 – přidáno Li_2CO_3 (10 % hmotnosti) a následně žíháno $950\text{ }^\circ\text{C}$ / 8 hodin

Vzorek č. 5 - přidáno Li_2CO_3 (20 % hmotnosti) a následně žíháno $950\text{ }^\circ\text{C}$ / 8 hodin

Vzorky číslo 4 a 5 byly s dotovaným Li_2CO_3 před žíháním mlety 20 min v kulovém mlýně. Procesem žíhání u těchto vzorků by mělo dojít k začlenění přidaného lithia z Li_2CO_3 do recyklované aktivní hmoty LiCoO_2 , u čehož bylo přepokládáno, že povede k nárůstu kapacity katody.

Všechny připravené vzorky byly nejprve analyzovány pomocí XRD analýzy a zkoumány SEM a metodou EDS analýzy. Následně z nich byly připraveny pasty katodového materiálu.

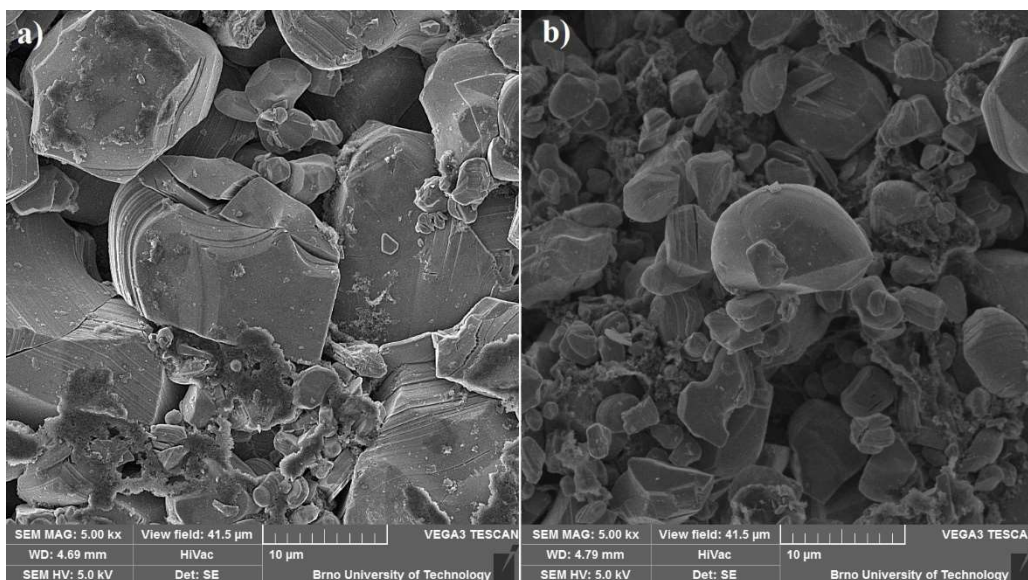
7.2 Fyzikální analýza elektrodových hmot

Každý z připravených vzorků aktivní elektrodové hmoty byl nejprve zkoumán pomocí skenovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA3, podroben EDS analýze a XRD analýze pomocí difraktometru Rigaku Miniflex 300/600 s detektorem D/teX Ultra.

7.2.1 Vzorek č.1 – původní LiCoO_2

Na Obr. 21 je zobrazen vzorek č.1 – tedy získaný elektrodový materiál po extrakci v DMSO, pouze vysušený přes noc v sušárně při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ a po 2 měsících od extrakce. Tyto snímky jsou pořízeny při použití urychlovacím napětí 5 kV a v zorném poli o velikosti $41,5\text{ }\mu\text{m}$. Rozměr částic vzorku se pohyboval zhruba od $5\text{ }\mu\text{m}$ až do částic o velikosti $20\text{ }\mu\text{m}$.

Oba vzorky mají vrstevnatou strukturu, avšak zastoupení prvků detekovaných pomocí EDS analýzy je mírně odlišné, jak je vidět v tabulce č.4.



Obr. 21 - Částice katodového materiálu LiCoO_2 – vzorek č.1

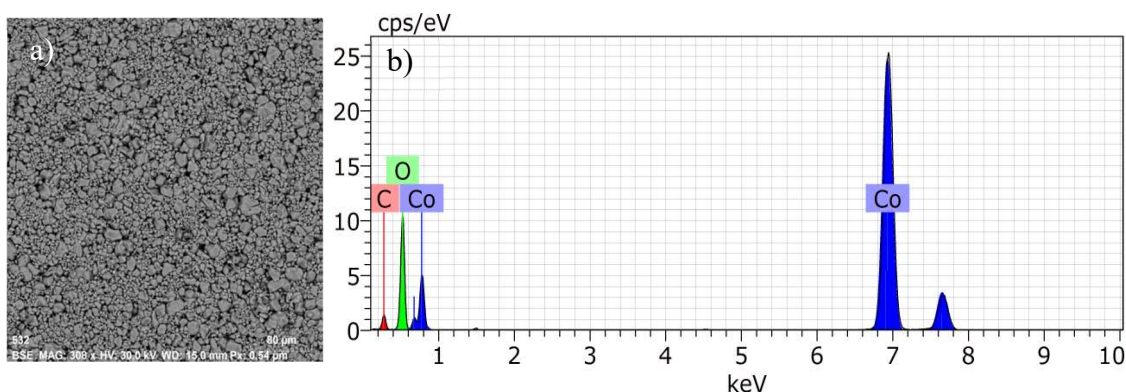
a) ihned po extrakci z katody; b) 2 měsíce po extrakci

EDS analýza (viz Obr. 22) vzorku č.1 potvrdila předpoklad, že se jednalo o elektrodový materiál LiCoO_2 . Pomocí EDS spekter byla detekována přítomnost kobaltu, kyslíku a uhlíku. Lithium není možné díky jeho nízké molekulové hmotnosti pomocí EDS analýzy detekovat, proto není v prvkové analýze zastoupeno. Zastoupení jednotlivých detekovaných prvků je zobrazeno v Tab. 14. Z dat vyplývá, že poměr atomárních procent u kyslíku a kobaltu je 2,2:1, což odpovídá předpokladům pro katodový materiál LiCoO_2 , u něhož by tento poměr měl být 2:1. Tato odchylka je způsobena velkou chybou v detekci kyslíku. Při snímání vzorku po 2 měsících se však tento poměr ještě snížil, a to na 1,6:1, což bylo zapříčiněno postupnou degradací materiálu v důsledku kontaktu se vzdušnou vlhkostí a působením solí elektrolytu.

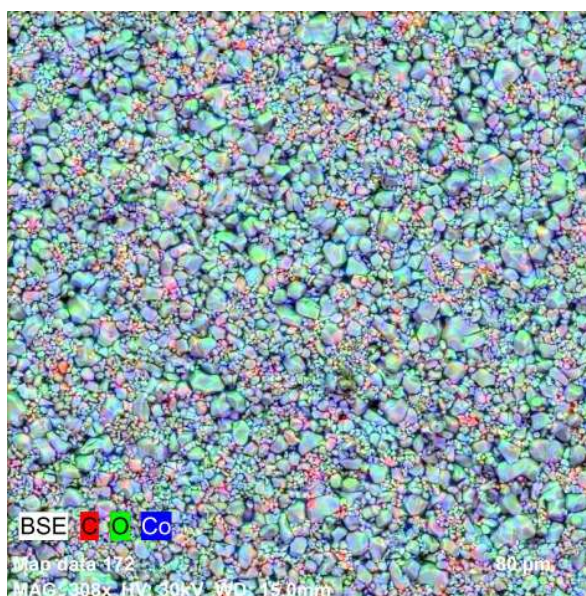
Tab. 4 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č. 1 určené pomocí EDS analýzy

Prvek	Atomové číslo	Série	Hmotnostní procento [wt.%]		Atomární procento [at.%]		Chyba (3 Sigma) [wt.%]	
			Po extrakci	Po měsíci 2.	Po extrakci	Po měsíci 2.	Po extrakci	Po měsíci 2.
Uhlík	6	K-série	11,51	8,38	24,12	19,77	5,46	4,27
Kyslík	8	K-série	33,20	28,07	52,25	49,69	12,57	10,78
Kobalt	27	K-série	55,29	63,55	23,63	30,54	4,57	5,25

Pro přehled rozložení prvků v tomto materiálu byla také vytvořena EDS mapa s rozložením uhlíku, kyslíku a kobaltu v ploše (Obr. 23)



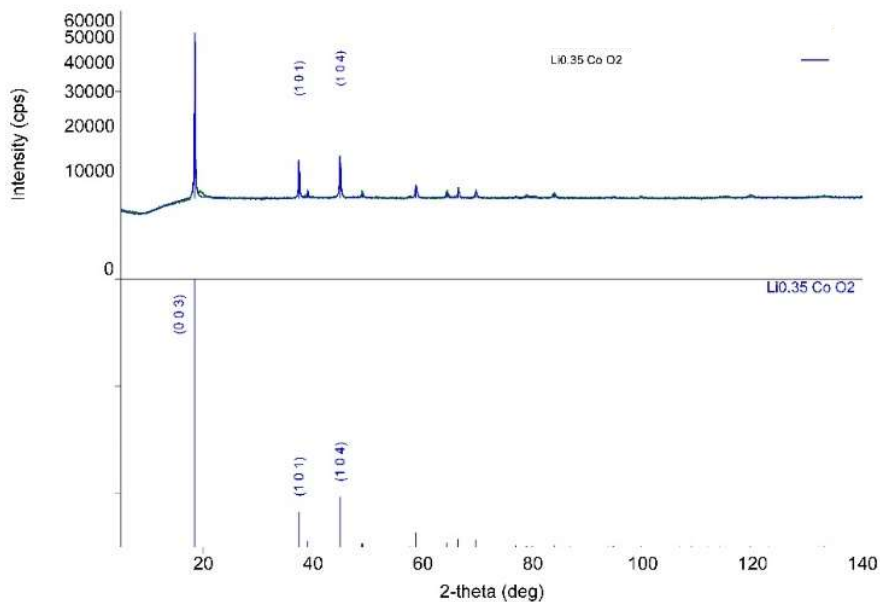
Obr. 22 – Částice katodového materiálu LiCoO_2 s detekovanými EDS spektry – vzorek č.1
a) Plocha použitá pro EDS analýzu; b) Detekovaná spektra EDS analýzy



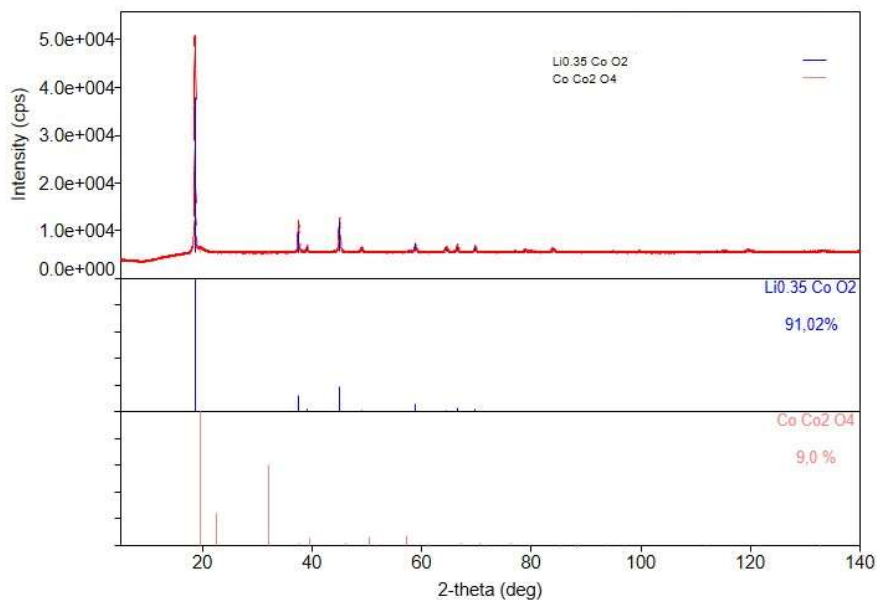
Obr. 23 - Mapa s rozložením prvků v aktivním materiálu vzorku č.1

Další provedenou analýzou, a to pomocí rentgenové difrakční krystalografie, byla zkoumána krystalografická struktura získaného materiálu. Touto analýzou byl potvrzen výsledek EDS analýzy, tedy že se skutečně jedná o sloučeninu LiCoO_2 . Skenování vzorku probíhalo v rozsahu úhlů od 5° do 140° kontinuálně s krokem $0,02^\circ$ a rychlostí skenování jednoho úhlu $1^\circ/\text{min}$. při urychlovacím napětí 40 kV. Pro vzorek č.1 jsou krystalografická spektra zobrazena na Obr. 24, stejně jako při EDS analýze je i zde patrný rozdíl

detekovaných prvků při analýze provedené ihned po extrakci aktivní hmoty kladné elektrody a při analýze po zhruba 2 měsících od rozebrání akumulátoru (Obr. 25). V prvním případě bylo detekováno 100 % $\text{Li}_{0,35}\text{CoO}_2$, zatím co zhruba po dvou měsících bylo detekováno 91,02 % $\text{Li}_{0,35}\text{CoO}_2$ a 9,0 % Co_3O_4 .



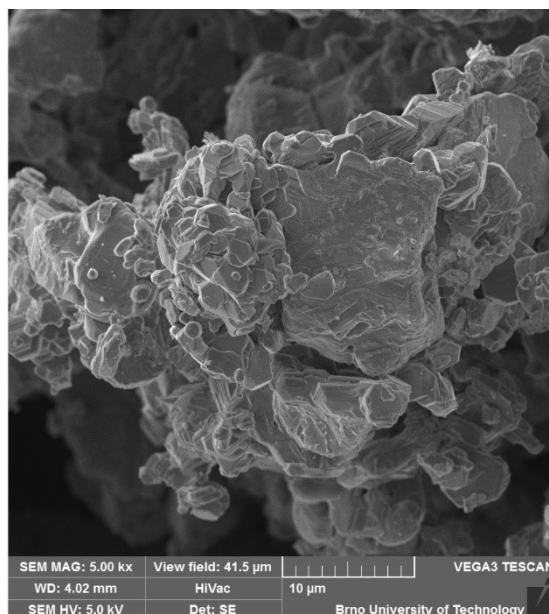
Obr. 24 – XRD analýza vzorku č.1 ihned po rozebrání akumulátoru



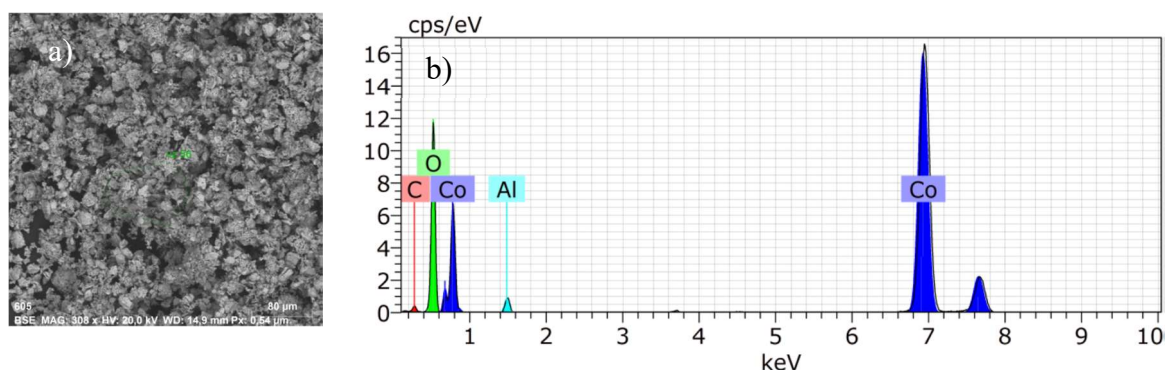
Obr. 25 - XRD analýza vzorku č.1 po zhruba 2 měsících od rozebrání akumulátoru

7.2.2 Vzorek č.2 - žíhaný 500 °C / 8 hodin

Vzorek č.2, který byl pořízený při stejných parametrech nastavení SEM, už se na první pohled liší svojí strukturou oproti předchozímu vzorku. Po žíhání lze pozorovat větší shluky částic oproti prvnímu nežíhanému vzorku.



Obr. 26 - Struktura povrchu LiCoO₂ vzorku č.2



Obr. 27 - Částice katodového materiálu LiCoO₂ s detekovanými EDS spektry – vzorek č.2

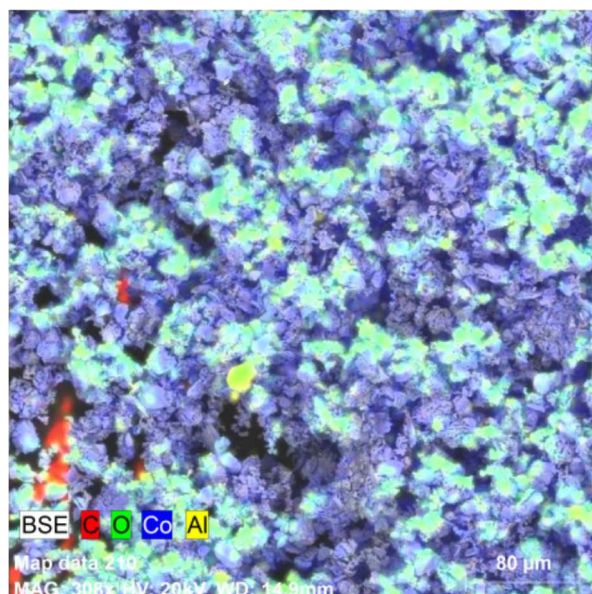
a) Plocha použitá pro EDS analýzu; b) Detekovaná spektra EDS analýzy

Píky jednotlivých spekter zůstaly svým tvarem víceméně velice podobné, ale jak je patrné z Tab. 5, změnil se poměr obsaženého kyslíku a kobaltu, a to v poměru téměř 1:1, to značí nedokonalý proces odstranění příměsí v materiálu. Při EDS analýze se také naměřil pík značící přítomnost hliníku, avšak v zanedbatelném množství. Ten se do vzorku mohl dostat při jeho manipulaci v laboratoři z původního hliníkového kolektoru.

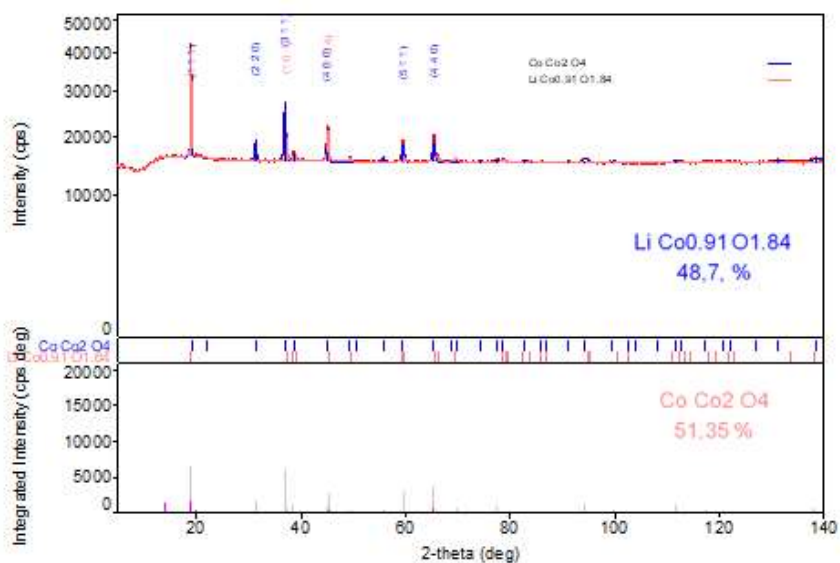
Tab. 5 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.2 určené pomocí EDS analýzy

Prvek	Atomové číslo	Série	Hmotnostní procento [wt.%]	Atomární procento [at.%]	Chyba (3 Sigma) [wt.%]
Uhlík	6	K-série	2,45	7,16	1,31
Kyslík	8	K-série	20,99	46,06	7,08
Kobalt	27	K-série	74,88	44,61	5,94
Hliník	13	K-série	1,68	2,18	0,32

Stejně jako u předchozího vzorku byla také vytvořena EDS mapa s rozložením obsažených prvků na plochu – z mapy je vidět, že skenovaný vzorek obsahuje minimální množství uhlíku, který byl naopak u předchozího vzorku rovnoměrně zastoupen v celém objemu vzorku, z prvkové mapy je patrné, že tento uhlík pochází z podkladové vrstvy, na kterou byl vzorek umístěn.



Obr. 28 - Rozložení prvků aktivní hmoty vzorku č.2 na ploše

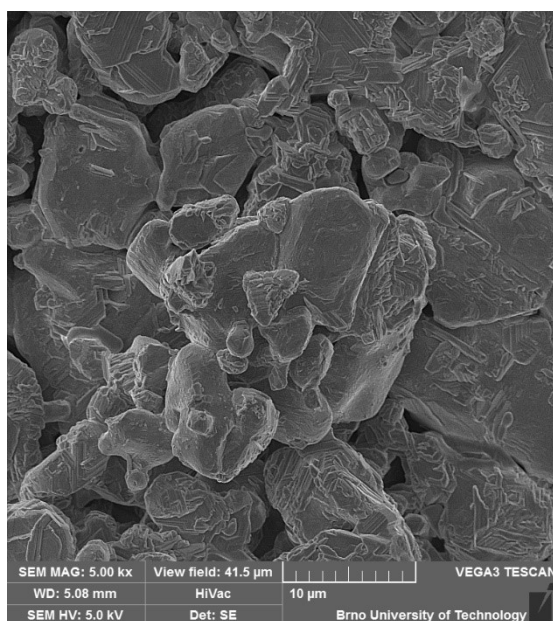


Obr. 29 - XRD analýza vzorku č.2

XRD analýza zobrazená na Obr. 29 koreluje s výsledky EDS analýzy. Ve vzorku bylo detekováno velké množství Co_3O_4 (oxid kobaltnato-kobaltitý) a to konkrétně 51,35 %. Z tohoto výsledku lze usoudit, že žíhání aktivní hmoty pouze při 500 °C je nedostačující a je tedy nutné materiál přezíhat při vyšší teplotě.

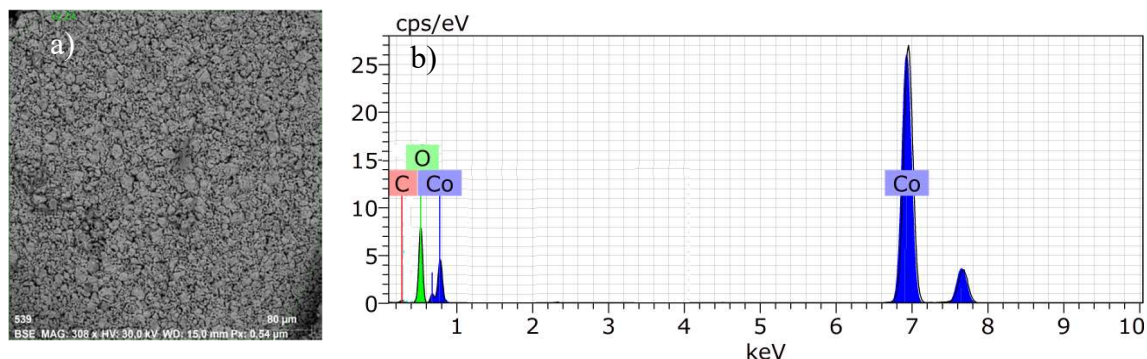
7.2.3 Vzorek č. 3 – žíháno 950 °C/ 8 hodin

Vzorek číslo 3 byl připravován podle kroků osvědčeného postupu reakce z pevné fáze [12], kde jednou z fází je přezíhání aktivního materiálu teplotou 950 °C po dobu 8 hodin s náběhovou rychlostí teploty 3 °C/min. Na Obr. 30 je pak vliv přezíhání vyšší teplotou znatelný na změně struktury částic, byla u nich pozorována zřetelnější vrstevnatá struktura a jemnější částice.



Obr. 30 - Zobrazení vzorku č.3 pomocí SEM - zorné pole 104 µm

Ze zobrazení můžeme odhadnout velikost částic, která se v tomto případě pohybuje v rozmezí řádově několika mikrometrů.



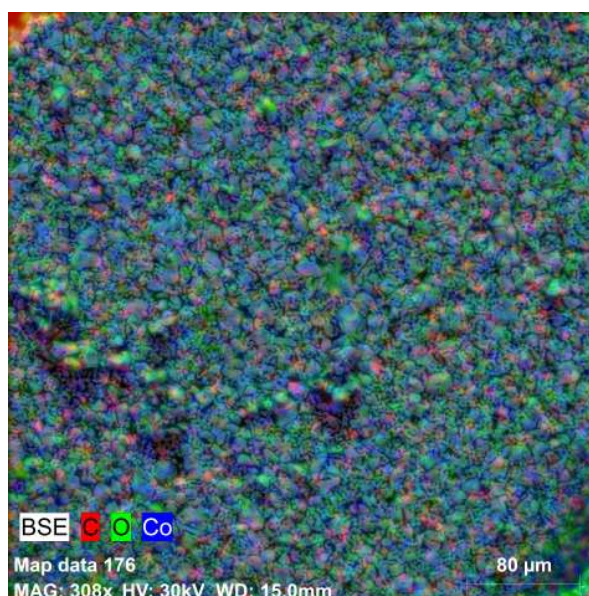
Obr. 31 - EDS prvková analýza vzorku č.3: a) Plocha použitá pro EDS analýzu; b) Detekovaná spektra EDS analýzy

Podle EDS analýzy vyplývá, že poměr prvků kobaltu a kyslíku odpovídá zhruba poměru 1,5:1, což je méně než u standardního výsledku analýzy. Znovu byl při EDS analýze detekován uhlík. Ten může pocházet buďto z podkladu, na kterém byl vzorek při snímání umístěn, nebo může být součástí získané aktivní hmoty, jakožto reziduum z nedostatečně provedeného procesu žihání.

Tab. 6 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.3 určené pomocí EDS analýzy

Prvek	Atomové číslo	Série	Hmotnostní procento [wt.%]	Atomární procento [at.%]	Chyba (3 Sigma) [wt.%]
Uhlík	6	K-série	4,75	9,66	2,12
Kyslík	8	K-série	26,63	53,15	9,49
Kobalt	27	K-série	68,62	37,18	5,22

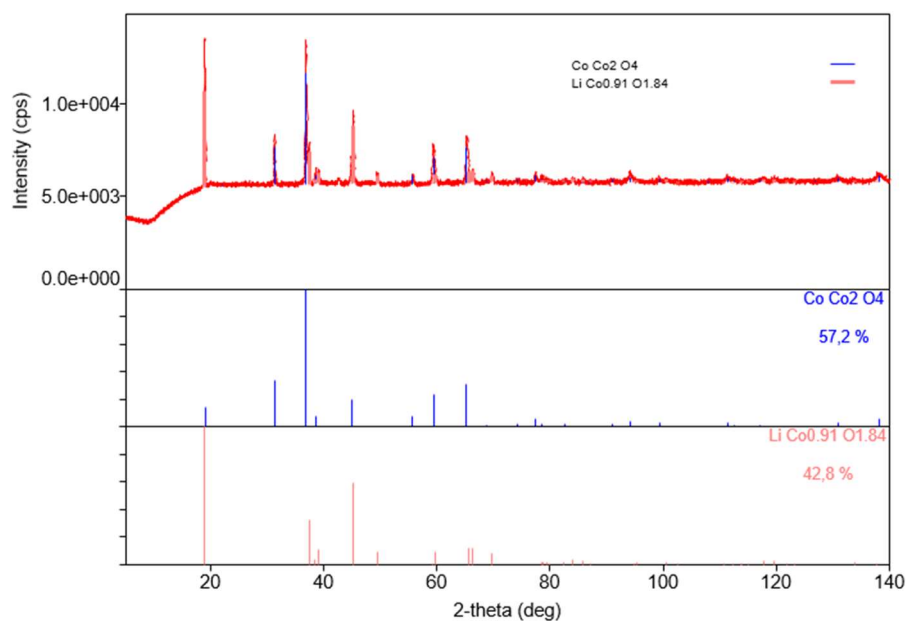
Mapa rozložení prvků v analyzovaném vzorku (Obr. 32) ze zkoumání na SEM zobrazuje zastoupení detekovaných prvků, které se proti předchozímu vzorku jeví lépe rovnoměrněji rozprostřeny.



Obr. 32 - Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených u vzorku č.3

Výsledky rentgenové difrakční krystalografie jsou znázorněny na Obr. 33. XRD analýza byla provedena za stejných podmínek jako u prvního vzorku, tedy skenování v rozsahu úhlů 5°-140° kontinuálně s krokem 0,02° a rychlostí skenování úhlu 1°/min. při urychlovacím napětí 40 kV. Při této analýze bylo detekováno 42,8 % $\text{LiCo}_{0,91}\text{O}_{1,84}$ a 57,2 % Co_3O_4 .

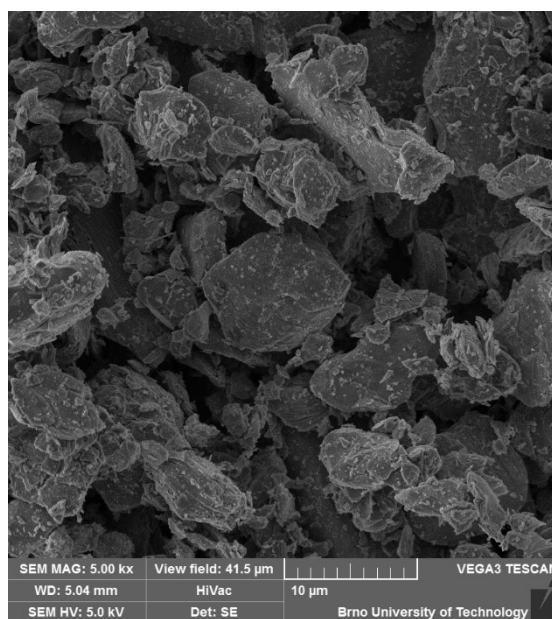
Díky těmto strukturním analýzám byla následně diskutována možnost dotování získaného aktivního materiálu uhlíčitánem lithným, z něhož by se mohlo začlenit lithium do struktury LiCoO_2 , a došlo tak ke zkvalitnění aktivní hmoty a následně lepším interkalačním procesům mezi elektrodami u recyklovaného akumulátoru



Obr. 33 - XRD analýza vzorku č.3

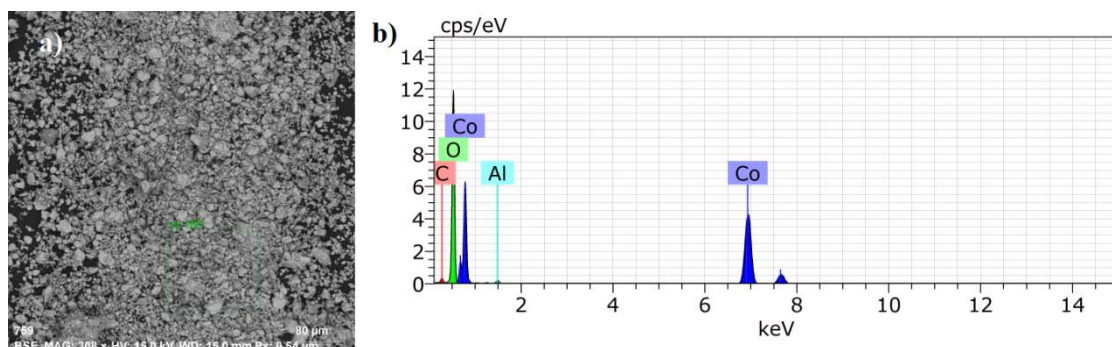
7.2.4 Vzorek č. 4 – přidáno Li_2CO_3 (10 % hmotnosti) a následně žiháno $950\text{ }^\circ\text{C}$ / 8 hodin

Za účelem zvýšení stability a zlepšení vlastností recyklovaného materiálu bylo do vzorku č. 4 přidáno 10 % uhličitanu lithného. Aby došlo k navázání lithia do původního materiálu LiCoO_2 , byl vzorek žihán 8 hodin při $950\text{ }^\circ\text{C}$. Tento resyntetizovaný materiál měl částice menšího rozměru, pro lepší rozlišení je u následující obrázku použito snímání v zorném poli o velikosti $41,5\text{ }\mu\text{m}$. Zrna měřila do $10\text{ }\mu\text{m}$. Na jednotlivých částicích pak můžeme vidět, že jsou tvořeny vrstvami naskládanými na sobě.



Obr. 34 - Zobrazení struktury vzorku č.4 pomocí SEM

Prvková EDS analýza tohoto vzorku je zobrazená na Obr. 35. U vzorku č. 4 byly píky detekované na stejných pozicích jako u předchozích vzorků.

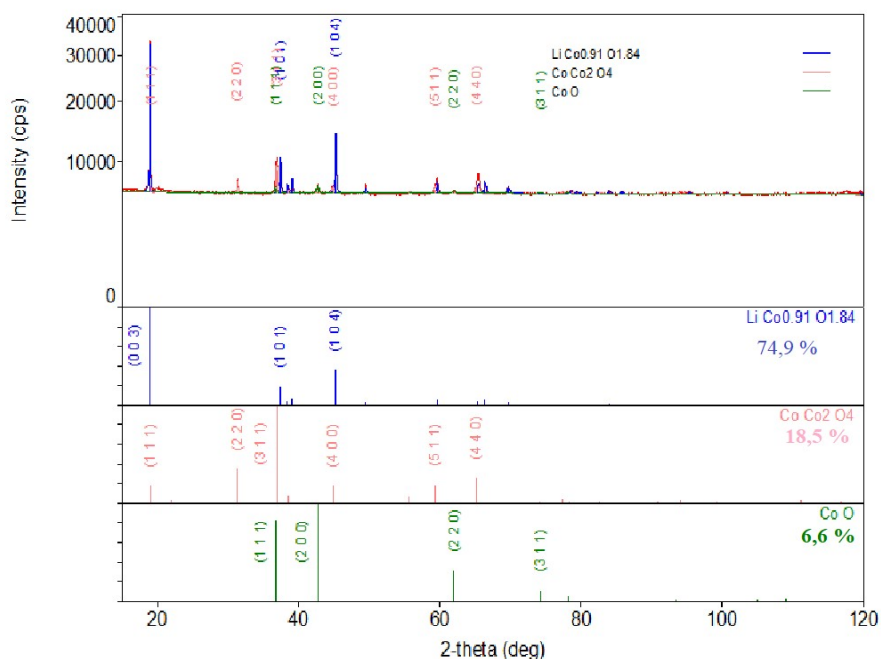


Obr. 35 - EDS prvková analýza vzorku č.4

Stejně jako u vzorku č.2 byl detekováno malé množství hliníku, který se mohl do vzorku dostat z původní Al folie. Naopak množství uhlíku se snížilo. To může značit, že syntéza aktivního materiálu proběhla správně. Celkový poměr kyslíku a kobaltu byl v tomto případě zhruba shodný s předchozím vzorkem, a to 1,5:1. Obsažené množství detekovaných prvků je uvedeno v tabulce. Při XRD analýze (Obr.36) byly detekovány celkem 3 struktury – 74,9 % $\text{LiCo}_{0,91}\text{O}_{1,84}$, 18,5 % Co_3O_4 a 6,6 % CoO .

Tab. 7 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.4 LiCoO_2 určené pomocí EDS analýzy

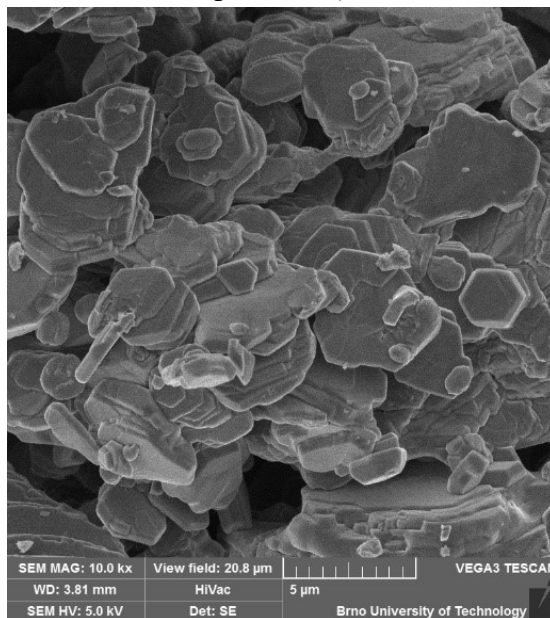
Prvek	Atomové číslo	Série	Hmotnostní procento [wt.%]	Atomární procento [at.%]	Chyba (3 Sigma) [wt.%]
Uhlík	6	K-série	2,51	6,57	1,11
Kyslík	8	K-série	28,63	56,28	8,49
Kobalt	27	K-série	68,23	36,41	5,56
Hliník	13	K-série	0,63	0,73	0,16



Obr. 36 - XRD analýza vzorku č. 4

7.2.5 Vzorek č.5 - přidáno Li_2CO_3 (20 % hmotnosti) a následně žiháno $950\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ hodin}$

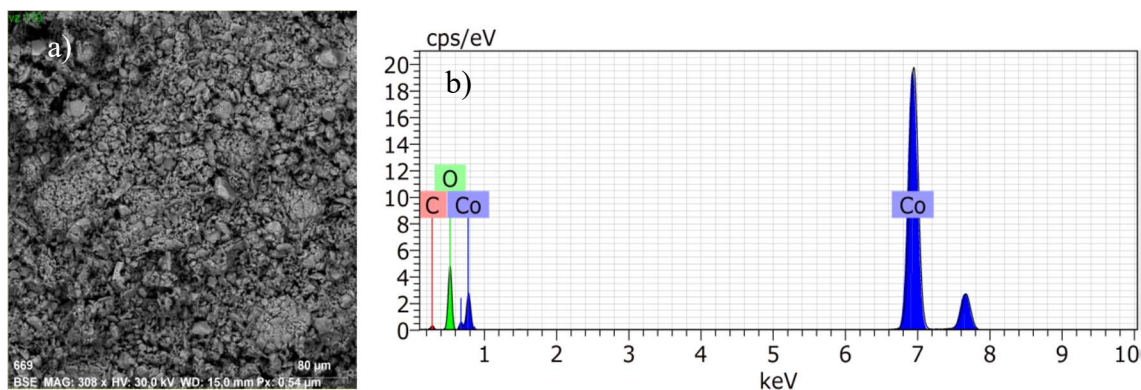
Posledním modifikovaným vzorkem byla aktivní hmota dotovaná 20 % uhličitanu lithného. Přežíhaný materiál měl stejně jako předchozí vzorky vrstvenou strukturu, jak je vidět na Obr. 37. při použitém zorném poli $20,8\text{ }\mu\text{m}$.



Obr. 37 – Zobrazení struktury vzorku č.5

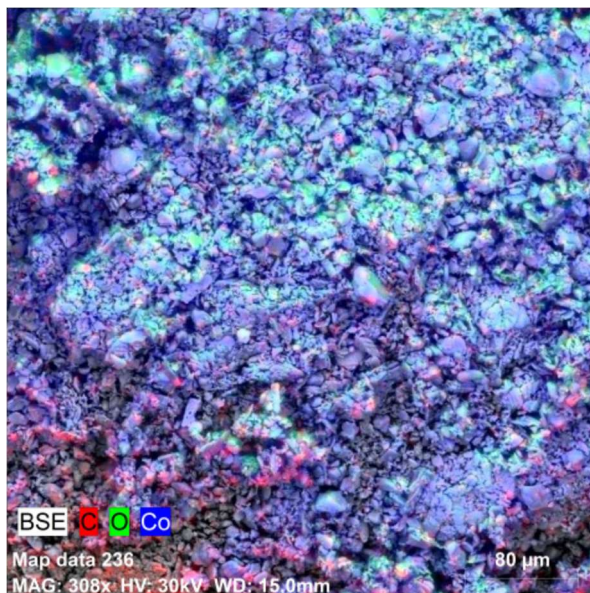
Tab. 8 - Zastoupení jednotlivých prvků vzorku č.5 LiCoO_2 určené pomocí EDS analýzy

Prvek	Atomové číslo	Série	Hmotnostní procento [wt.%]	Atomární procento [at.%]	Chyba (3 Sigma) [wt.%]
Uhlík	6	K-série	4,83	13,15	2,74
Kyslík	8	K-série	22,84	46,70	8,68
Kobalt	27	K-série	72,33	40,15	5,81



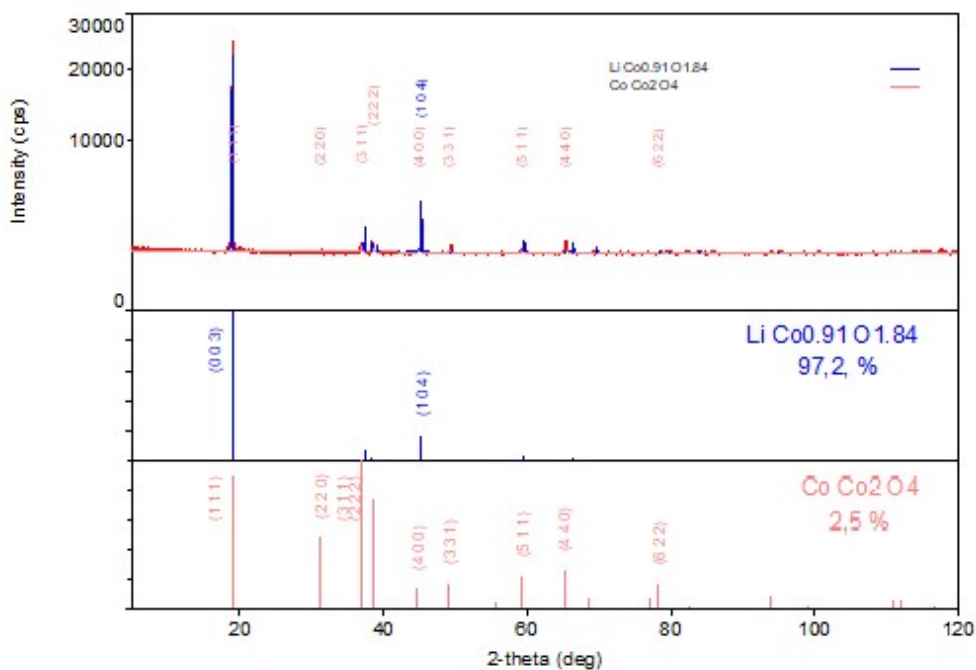
Obr. 38 - EDS prvková analýza vzorku č.5: a) Plocha použitá pro EDS analýzu; b) Detekovaná spektra EDS analýzy

Také u tohoto vzorku byl detekován zbytkový uhlík, stejně jako u předchozích vzorků se jedná pravděpodobně o uhlík z podkladu, na kterém byl vzorek umístěn, což vyplývá i z prvkové mapy (Obr. 39). Na prvkové mapě také lze pozorovat výrazné překrývání kobaltu s kyslíkem ve vrstevnaté struktuře.



Obr. 39 - Rozložení prvků aktivní hmoty vzorku č.5 na ploše

XRD analýzou páteho vzorku bylo zjištěno, že tato aktivní hmota je z 97,2 % tvořena $\text{LiCo}_{0,91}\text{O}_{1,84}$ a nezačleněných 2,8 % CoCo_2O_4 . Lze tedy konstatovat, že při dotování 20 % uhličitanu lithného a žíhání při 950 °C jsme získali poměrně kvalitní aktivní materiál, ze kterého by mohla být vyrobena katoda s dobrými elektrochemickými vlastnostmi.



Obr. 40 - XRD analýza vzorku č.5

7.3 Obecný postup přípravy elektrody.

Dalším krokem experimentální části diplomové práce byla výroba kladné elektrody z připravených vzorků aktivní hmoty LiCoO_2 . V prvním kroku byla smíchána elektrodová pasta. Pro přípravu jednotlivých past bylo vždy zvoleno stejné množství použitých látek, a to 80 % aktivní hmoty, 10 % PVDF (Polyvinyliden difluoride) a 10 % SUPER P.

Nejprve bylo 10 minut rozemíláno NMP (Methylpyrrolidone) spolu s PVDF (Polyvinyliden difluorid). Následně bylo do vzniklého roztoku přidán SUPER P a znovu mícháno po dobu 20 minut. Na závěr byl přidán připravený aktivní materiál a rozmícháván do dalšího dne při 500-ti otáčkách/min.

Dalším krokem postupu bylo nanesení výsledné pasty na hliníkovou fólii, která byla i s nanesenou pastou vysušena v sušárně při 60 °C do druhého dne. Po zatvrdnutí pasty byly z hliníkové fólie vyseknuty elektrody o průměru 18 mm, které byly následně zalisovány silou 500 kg/cm² a umístěny do přechodové komory rukavicového boxu JACOMEX po dobu nejméně 12-ti hodin.

Sestavování vlastní cely pro měření a analýzu kladné elektrody probíhalo v suchém rukavicovém boxu JACOMEX, a to z důvodu použití kovového lithia jako anodového materiálu. Byla použita elektrochemická cela ECC-Std, do které by vložen terčik z kovového lithia, skelný separátor zalitý elektrolytem EC DMC 1:1 LiPF_6 1 mol/l a na závěr, připravený katodový terčik.

Stejným postupem byly připraveny všechny vzorky z resyntetizovaného aktivního materiálu. Takto sestavené cely byly po vyjmutí z boxu připojeny k potenciostatu a proběhlo jejich proměření.

7.4 Elektrochemická analýza recyklovaných elektrod

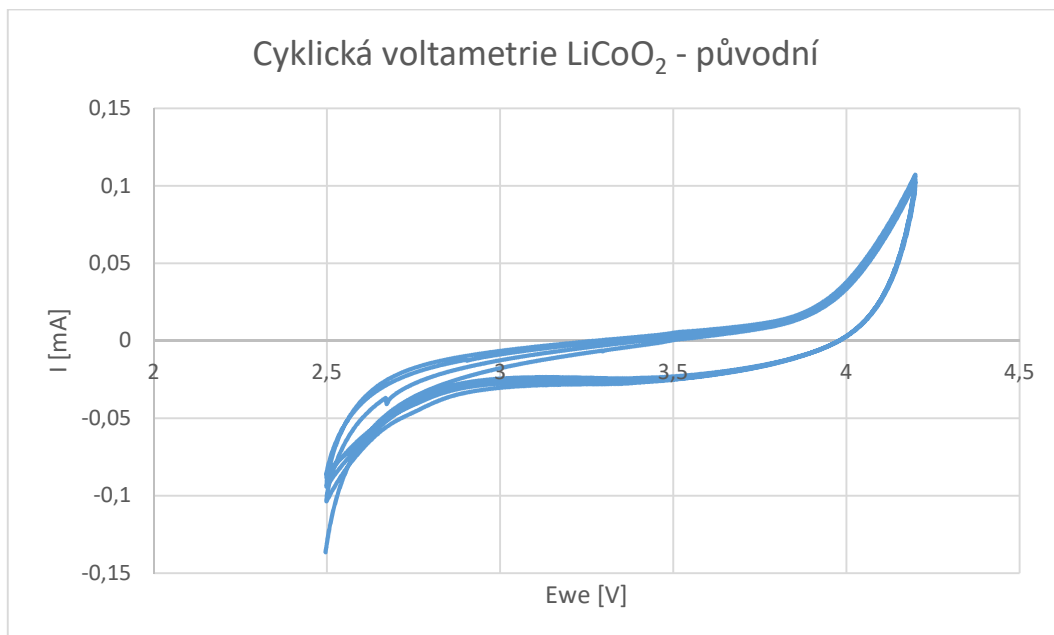
Připravené elektrody byly analyzovány pomocí elektrochemických metod popsaných výše v diplomové práci. U každé elektrody byly provedena vždy v 3 cyklech cyklická voltametrie při 5 mV/s, 1 mV/s a 0,5 mV/s. Poté byly provedeny dva nabíjecí a vybíjecí cykly pro určení reálné kapacity elektrod a to hodnotou 0,5 C za předpokladu, že aktivní materiál elektrody má kapacitu 120 mAh/g s potenciálovým oknem 2,5V – 4,2V proti lithiu a byla provedena elektroimpedanční spektroskopie.

Poté následovalo 10 cyklů galvanostatického cyklování 0,5 C podle reálné kapacity, přičemž na elektrodách byla provedena také dvakrát elektroimpedanční spektroskopie pro ověření vlivu zatížení a stability elektrody.

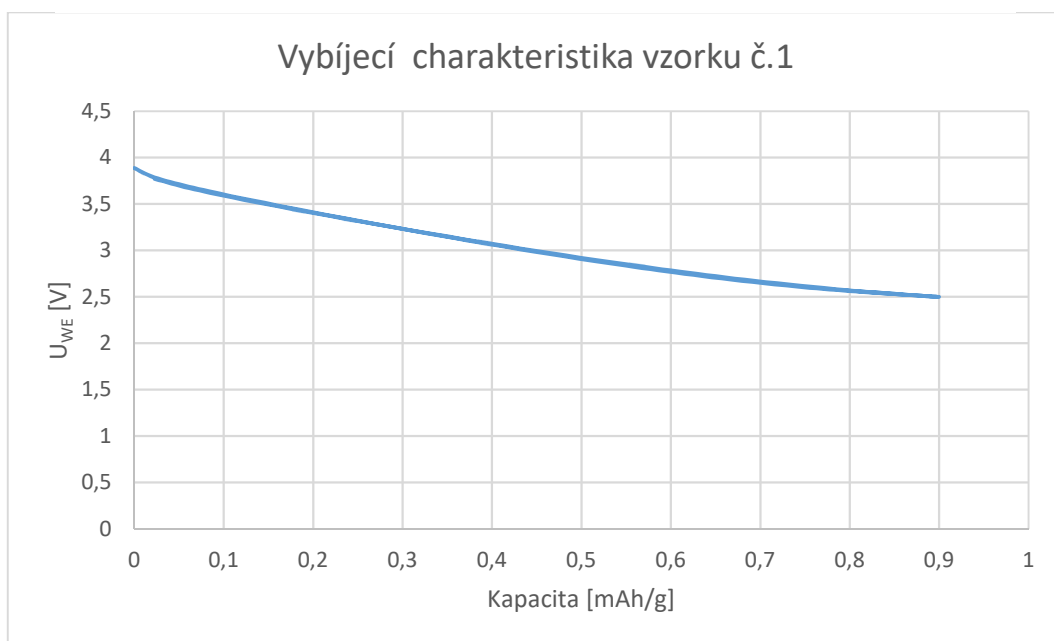
Výsledky měření jednotlivých elektrod jsou zobrazeny na následujících grafech.

7.4.1 Vzorek č.1 – původní LiCoO_2

Jak je vidět z výsledků měření cyklické voltametrie a grafu nabíjení a vybíjení, elektroda připravená z původního získaného materiálu bez jakékoliv modifikace, byla vyhodnocena jako nefunkční. Tento výsledek byl z části překvapivý, protože na základě provedené XRD analýzy tento materiál měl zachovalou krystalickou mřížku.

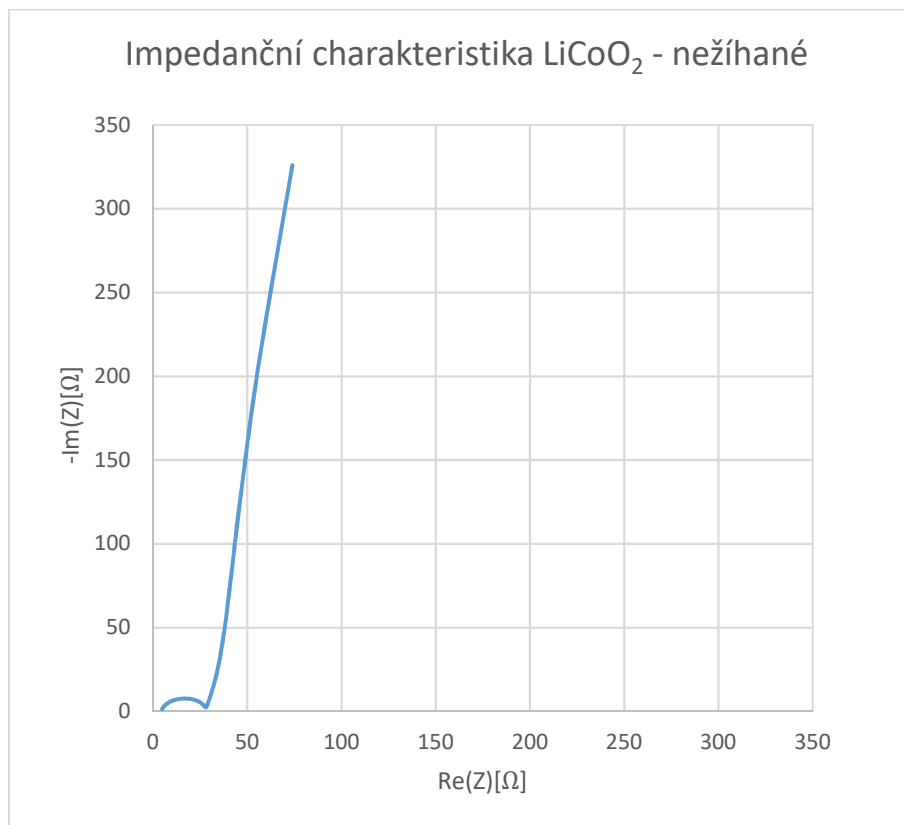


Obr. 41 – Cyklická voltametrie vzorku č. 1



Obr. 42 – Galvanostatické cyklování vzorku č. 1

Možnou příčinou tohoto výsledku je také odložená příprava této nemodifikované elektrody, zatímco XRD analýza byla provedena těsně po odstranění elektrodového materiálu z hliníkové fólie katody. Z výsledků XRD analýzy provedené ihned po rozebrání akumulátoru je totiž patrné, že aktivní materiál měl požadovanou strukturu a měl by tedy být funkční. Přesto však ze změřené elektroimpedanční spektroskopie je patrné, že materiál zůstal vodivým a vykazuje normální impedanci o velikosti 23,4 Ω (viz Obr. 43)

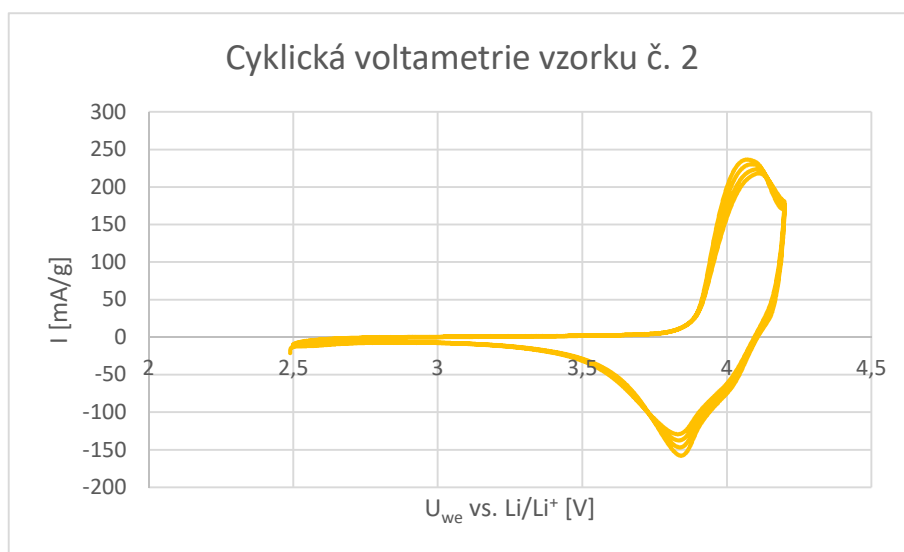


Obr. 43 – Impedanční charakteristika vzorku č. 1

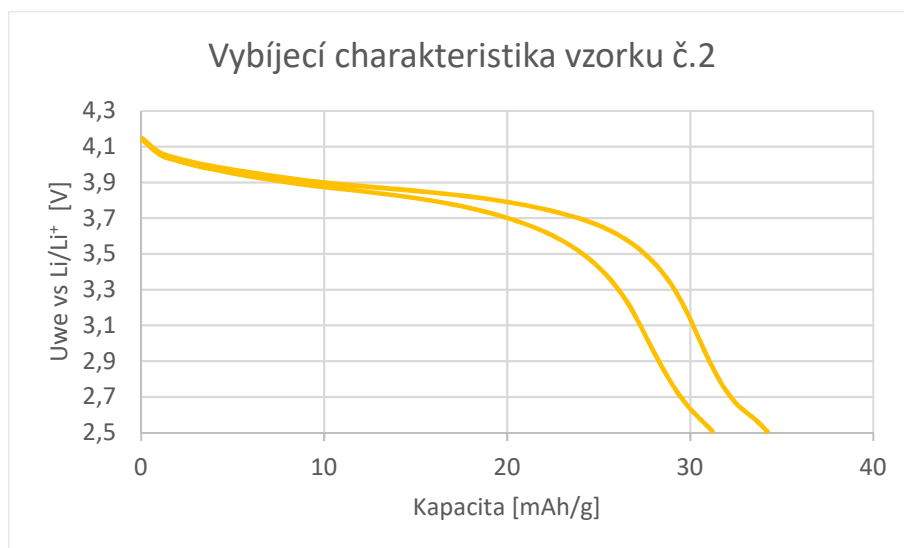
Možností, jak do krystalové mříže tohoto materiálu znovu vpravit atomy lithia je přímá lithiace elektrochemickými metodami.

7.4.2 Vzorek č.2 - žíhaný 500 °C / 8 hodin

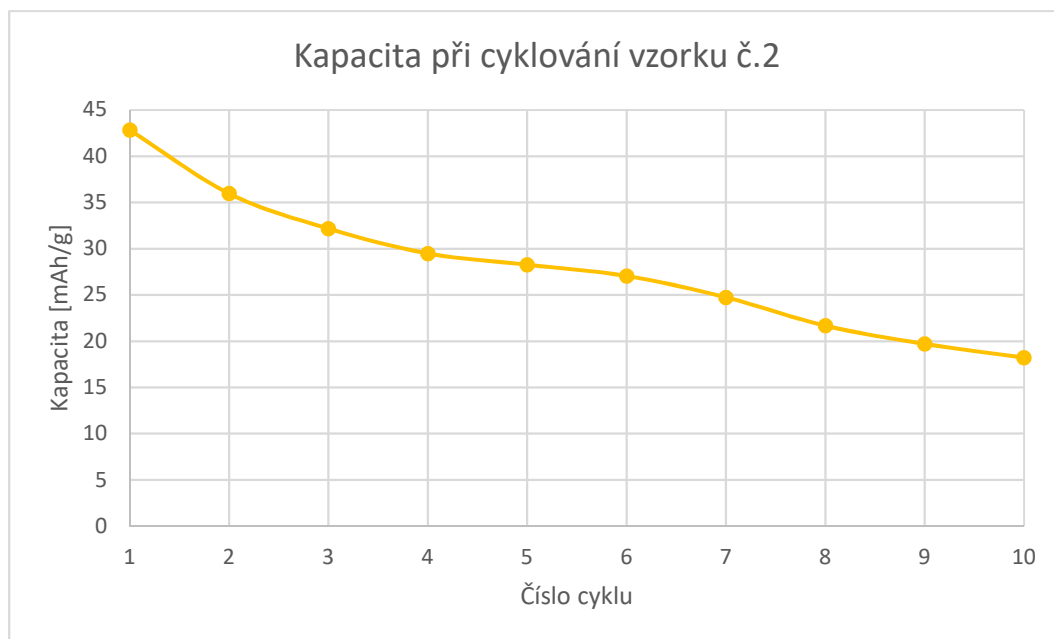
U tohoto vzorku je na voltamogramu viditelný ne příliš ostrý oxidační pík dosahující maximálně 236 mA/g poměrně velké šířky. Také je patrné že materiál není stabilní, jelikož se jednotlivé cykly nepřekrývají. Z měření pro určení kapacity vzorku je po 2 cyklech následně patrný pokles kapacity. Změřená kapacita vzorku v prvním cyklu byla 34,2 mAh/g. Zároveň byl zaznamenán velký pokles kapacity při galvanostatickém cyklování a to o 57,5 %. Tento výsledek koreluje ze získanou XRD analýzou aktivního materiálu, která prokázala přítomnost velkého množství CoO_2 . Na Obr. 47 je také zobrazená impedanční spektroskopie před a po cyklování, i zde byl zaznamenán velký nárůst odporu. R_{CT} před cyklováním bylo 38,4 Ω . Po cyklování vzrostl odpor na 132,8 Ω .



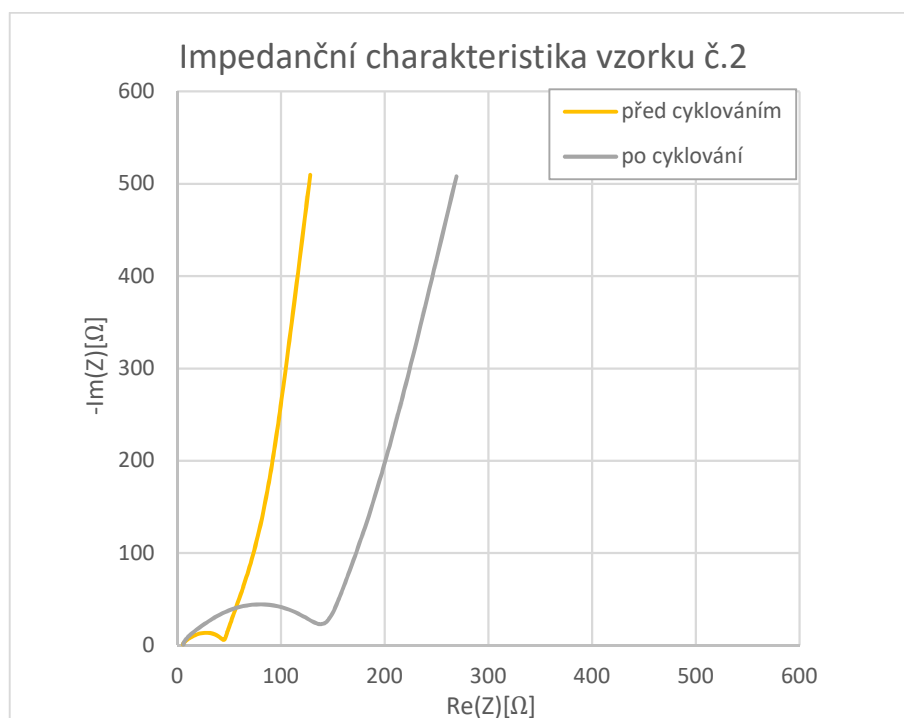
Obr. 44 – Voltamogram vzorku č.2



Obr. 45 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity



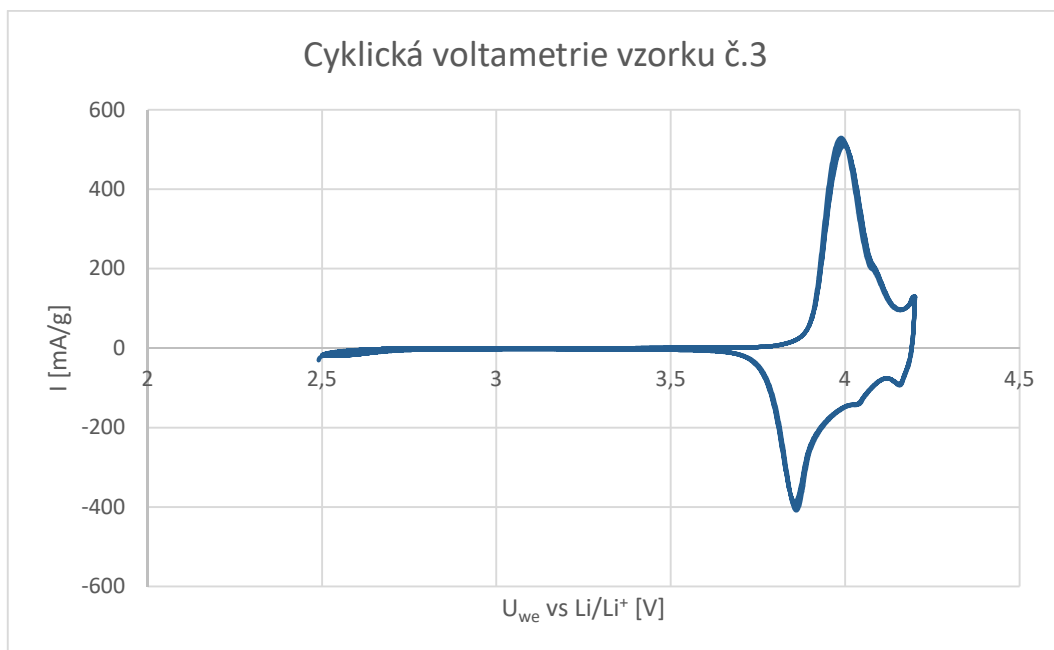
Obr. 46 – Pokles kapacity vzorku č.2 při galvanostatickém cyklování



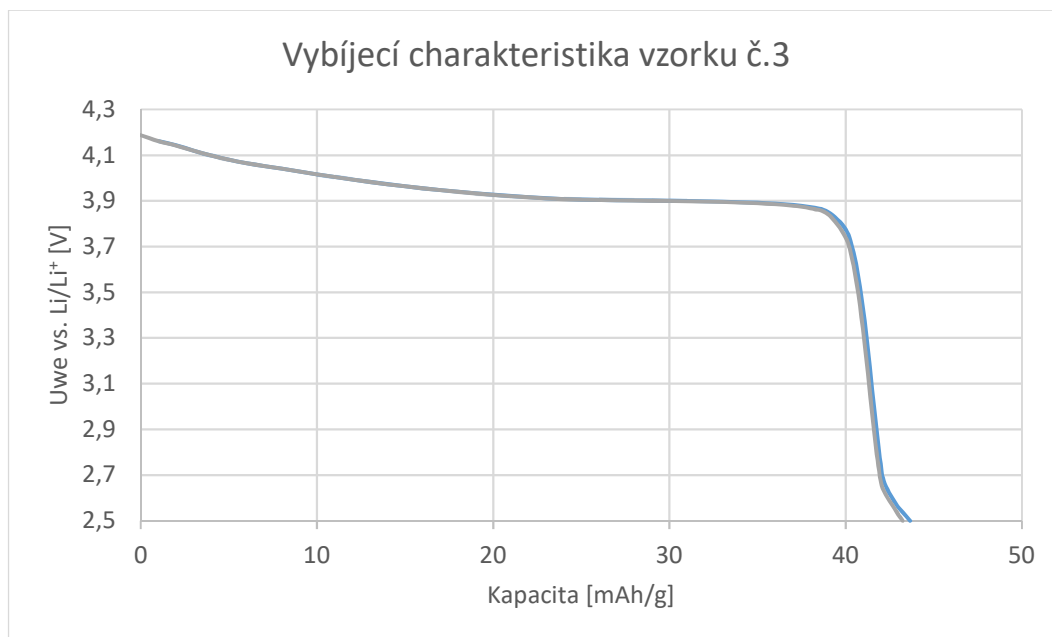
Obr. 47 – Impedanční charakteristika vzorku č.2 před a po galvanostatickém cyklování

7.4.3 Vzorek č. 3 – žíháno 950 °C/ 8 hodin

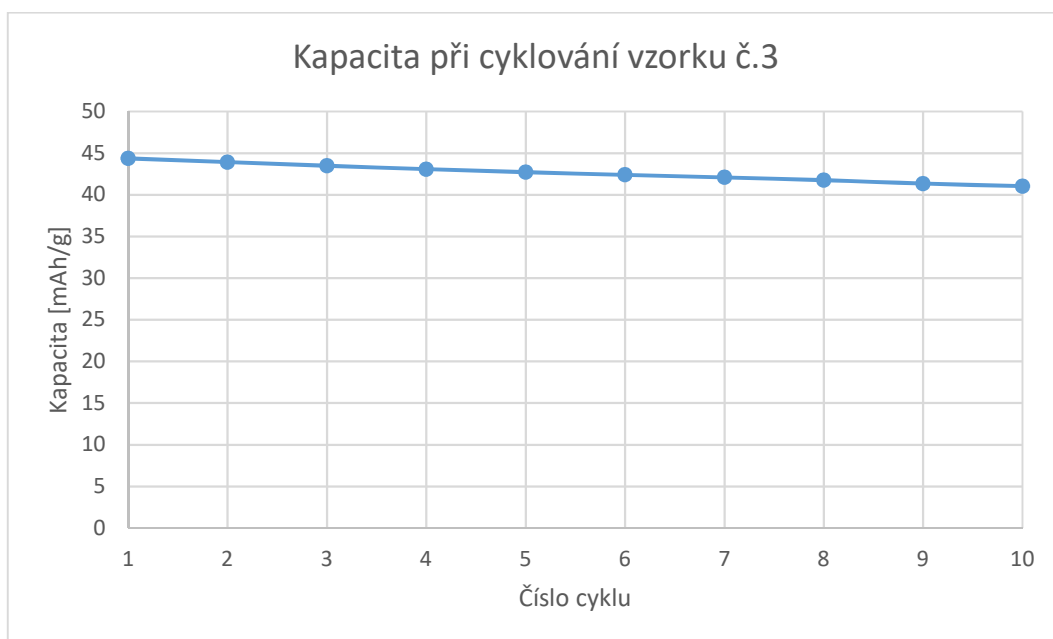
Oproti předchozímu vzorku pozorujeme na voltamogramu ostrý anodický pík dosahující hodnoty 524 mA/g. Tento pík se více přibližuje svým průběhem tvaru, který je typický pro plnohodnotný materiál LiCoO_2 , avšak obsahoval náznak dalšího malého píku. Jednotlivé cykly se překrývali, takže se elektroda jevila také stabilnější v porovnání s předchozím vzorkem. Zároveň z měření pro určení kapacity vzorku není po 2 cyklech zaznamenán žádný prudký pokles potenciálu. Změřená kapacita vzorku byla 43,6 mAh/g v prvním cyklu. Zároveň byl zaznamenán i několikanásobně menší pokles kapacity při galvanostatickém cyklování a tvar vybíjecí charakteristiky odpovídal obvyklé vybíjecí charakteristice LiCoO_2 . Kapacita tohoto vzorku klesla po 10-ti cyklech na 92,5 % počáteční kapacity. Také odpor elektrody po cyklování byl oproti předchozímu vzorku třetinový. R_{CT} před cyklováním bylo 26,5 Ω , po cyklování stoupl na 39,2 Ω . Průběh impedanční spektroskopie před a po cyklování je zobrazen na Obr. 51.



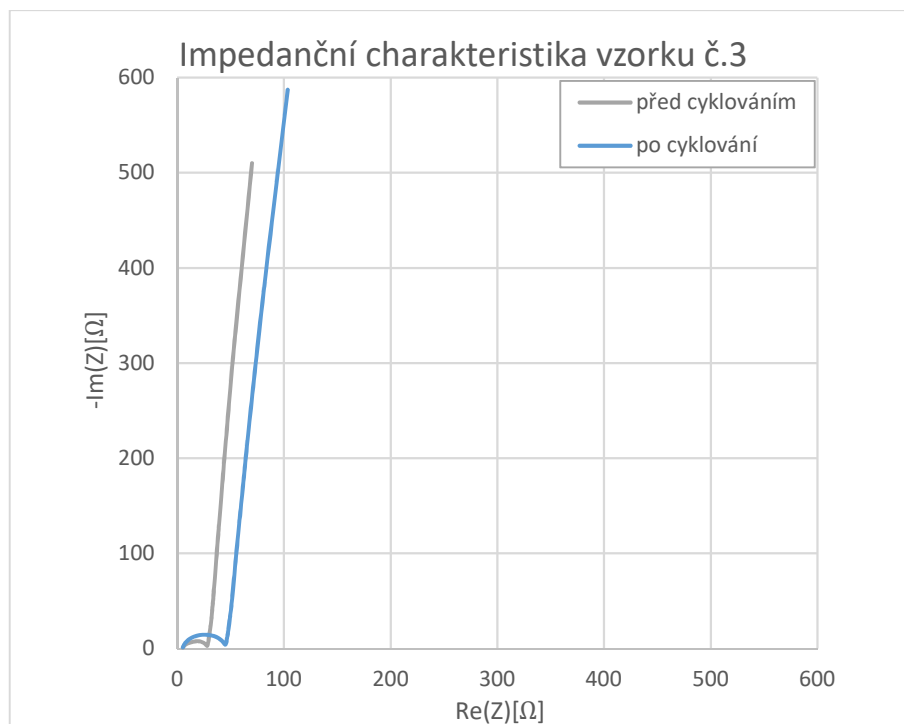
Obr. 48 – Voltamogram vzorku č.3



Obr. 49 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity



Obr. 50 - Pokles kapacity vzorku č.3 při galvanostatickém cyklování

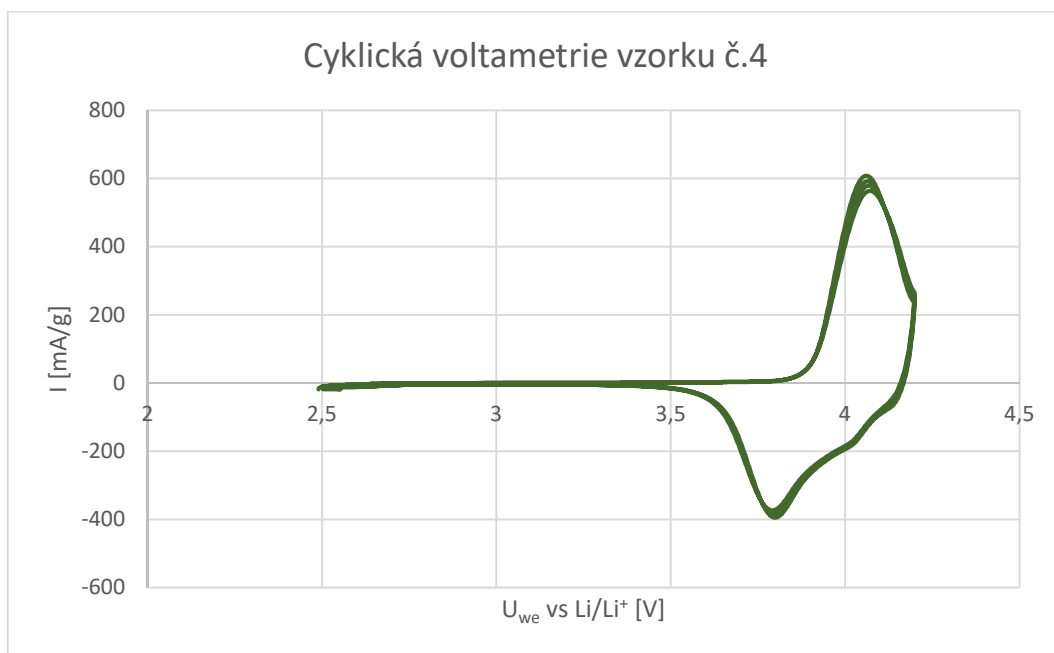


Obr. 51 - Impedanční charakteristika vzorku č.3 před a po galvanostatickém cyklování

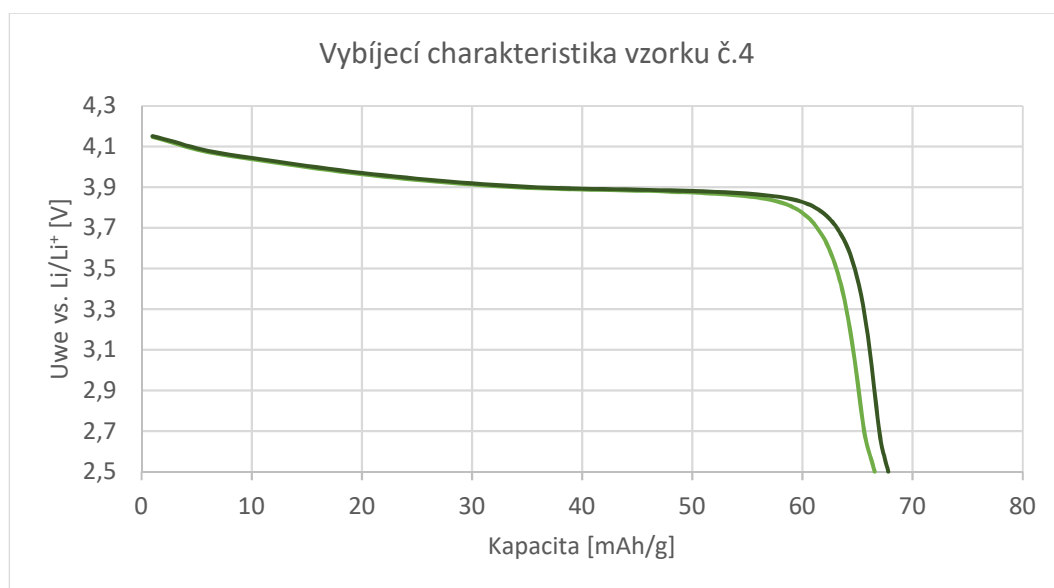
Ze získaných výsledků lze usoudit, že přežháním aktivního materiálu 950 °C došlo k lepšímu zformování struktury. Jedná se tedy o nezbytný krok v procesu resyntézy kladné elektrody.

7.4.4 Vzorek č. 4 – přidáno Li_2CO_3 (10 % hmotnosti) a následně žiháno 950 °C/ 8 hodin

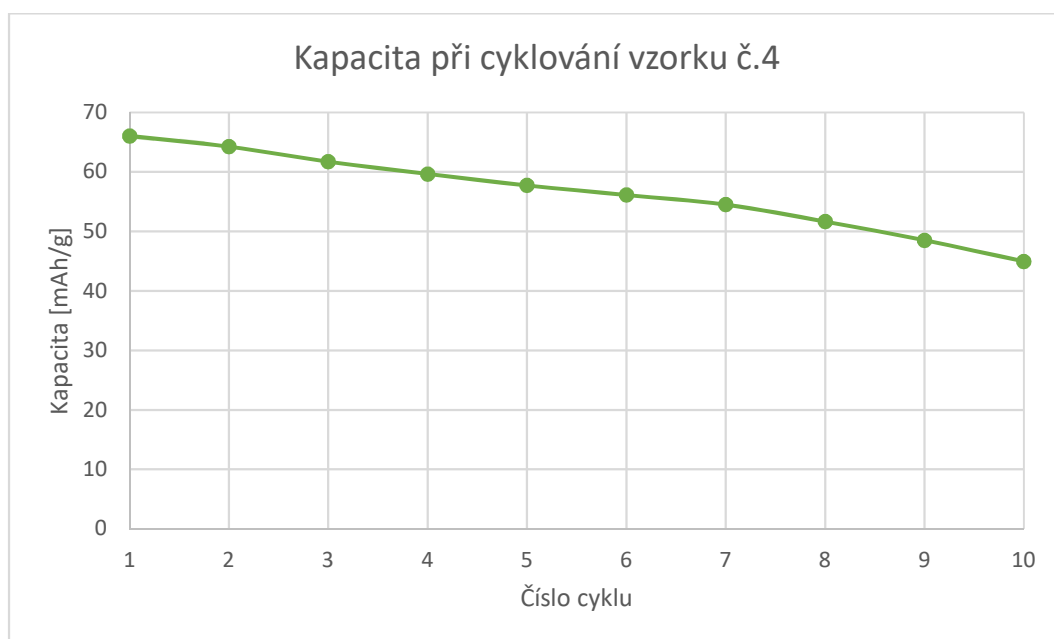
Výsledky měření tohoto vzorku potvrdily předpoklad, že dodáním uhličitanu lithného do původního aktivního materiálu by mělo dojít ke zlepšení vlastností elektrody. Při cyklické voltametii (Obr. 52) byl zaznamenán křivka s širšími píky s hladším průběhem ty však dosahovaly hodnot proudu až 608,5 mA/g a všechny se víceméně překrývaly. Změřená kapacita tohoto vzorku dosáhla v prvním nabíjecím cyklu 67,7 mAh/g, což je o 24 mAh/g více než u předešlého vzorku. Avšak pokles kapacity při galvanostatickém cyklování byl značný a to o 31,9 % po 10-ti cyklech. Tento pokles mohl nastat z důvodu chyby lidského faktoru při přípravě cely, nedostatečným zalisováním nebo přítomností reziduálních zbytků oxidu kobaltu prokázaných při XRD analýze. U tohoto vzorku byl zaznamenán také značný nárůst odporu, jak je vidět na Obr. 55. R_{CT} před cyklováním byl 15,7 Ω a po 10ti cyklech dosahoval hodnoty 67,8 Ω .



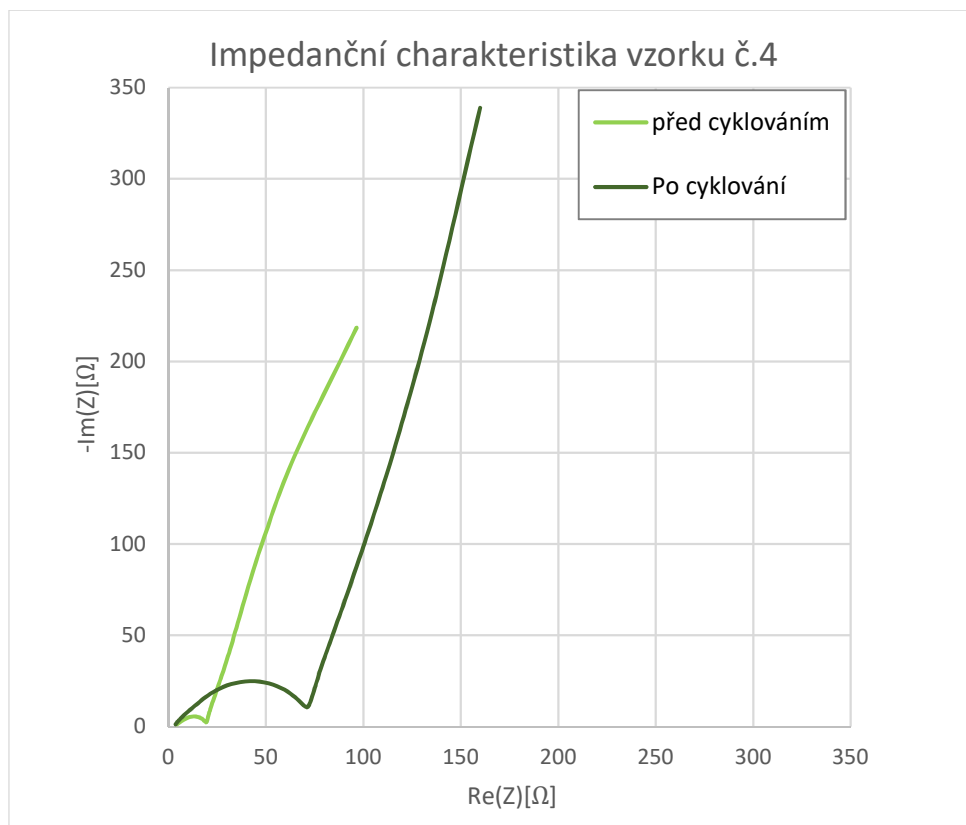
Obr. 52 – Voltamogram vzorku č.4



Obr. 53 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity



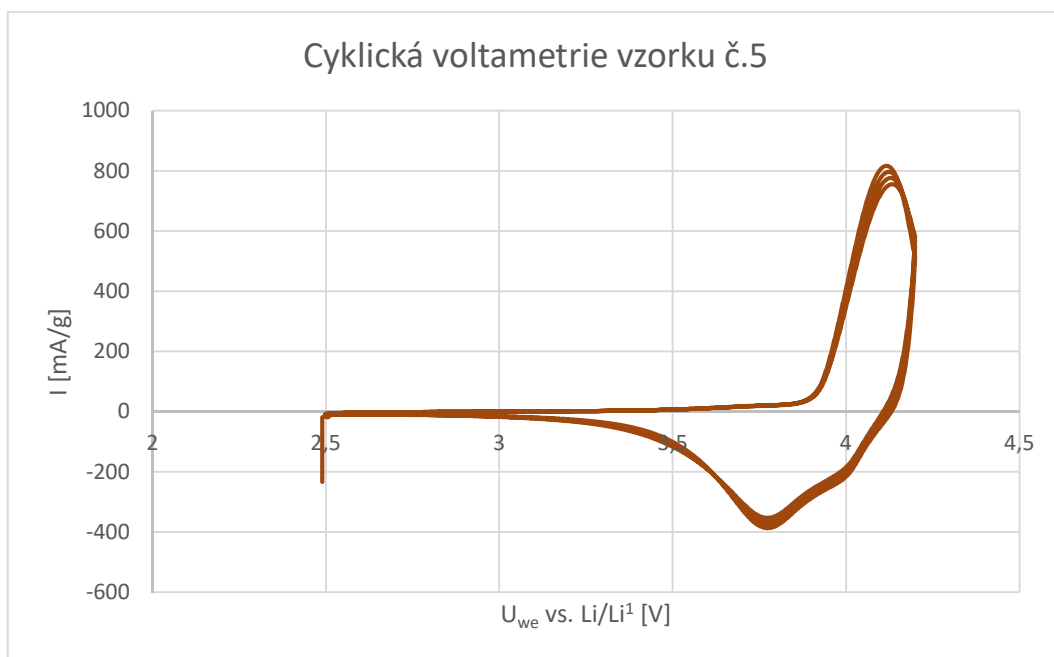
Obr. 54 – Pokles kapacity vzorku č.4 při galvanostatickém cyklování



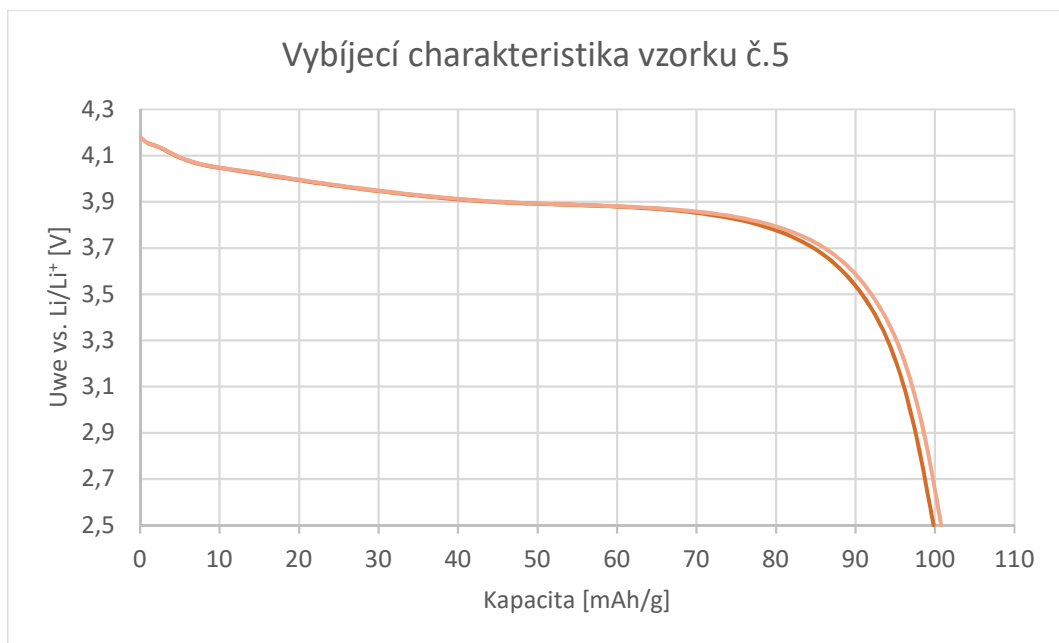
Obr. 55 - Impedanční charakteristika vzorku č.4 před a po galvanostatickém cyklování

7.4.5 Vzorek č.5 - přidáno Li_2CO_3 (20 % hmotnosti) a následně žiháno $950\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ hodin}$

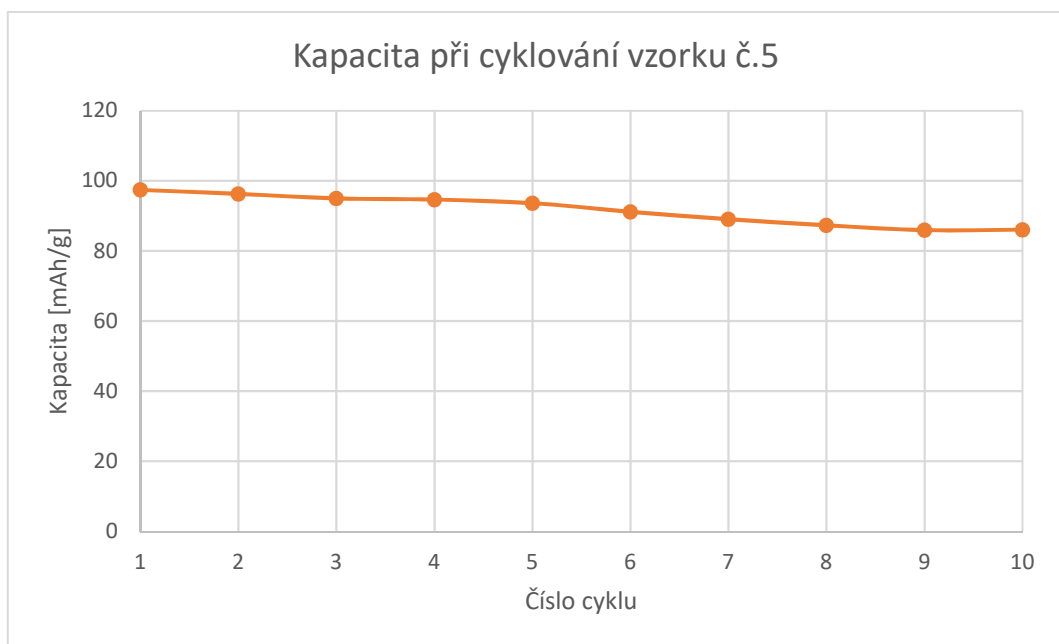
Stejně jako u předchozího vzorku i zde dodáním uhličitanu lithného do původního vzorku došlo ke zlepšení jeho elektrochemických vlastností. Vzorek č.5 měl ze všech vzorků největší změřenou kapacitu. Průběhy voltamogramů jsou zobrazeny na Obr.56 píky dosahují hodnot až $948,8\text{ mA/g}$. Oproti předchozím vzorkům je tedy i zde znovu patrný nárůst. Co se týče změřených kapacit, vzorek č.5 měl kapacitu $100,8\text{ mAh/g}$ při prvním nabíjecím cyklu. Elektroda se tedy svojí kapacitou více přiblížila standardní kapacitě LiCoO_2 elektrod tedy i zjištěné kapacitě aktivní hmoty u vybraného akumulátoru (140 mAh/g) než předchozí proměřované vzorky. Při galvanostatickém cyklování měl vzorek č.5 v 1.cyklu kapacitu $97,4\text{ mAh/g}$, po 10. cyklu jeho kapacita dosahovala $86,1\text{ mAh/g}$. Celkový pokles kapacity po 10-ti cyklech byl o 11,6 %, lze tedy konstatovat, že tento vzorek je poměrně stabilní, čemuž odpovídají také výsledky EIS (Obr.59). Před cyklováním bylo $R_{\text{CT}} = 0,64\text{ }\Omega$, po provedeném cyklování odpor vzrostl na $2,6\text{ }\Omega$. Odpor elektrody byl oproti předchozím měřeným vzorkům tedy nejmenší.



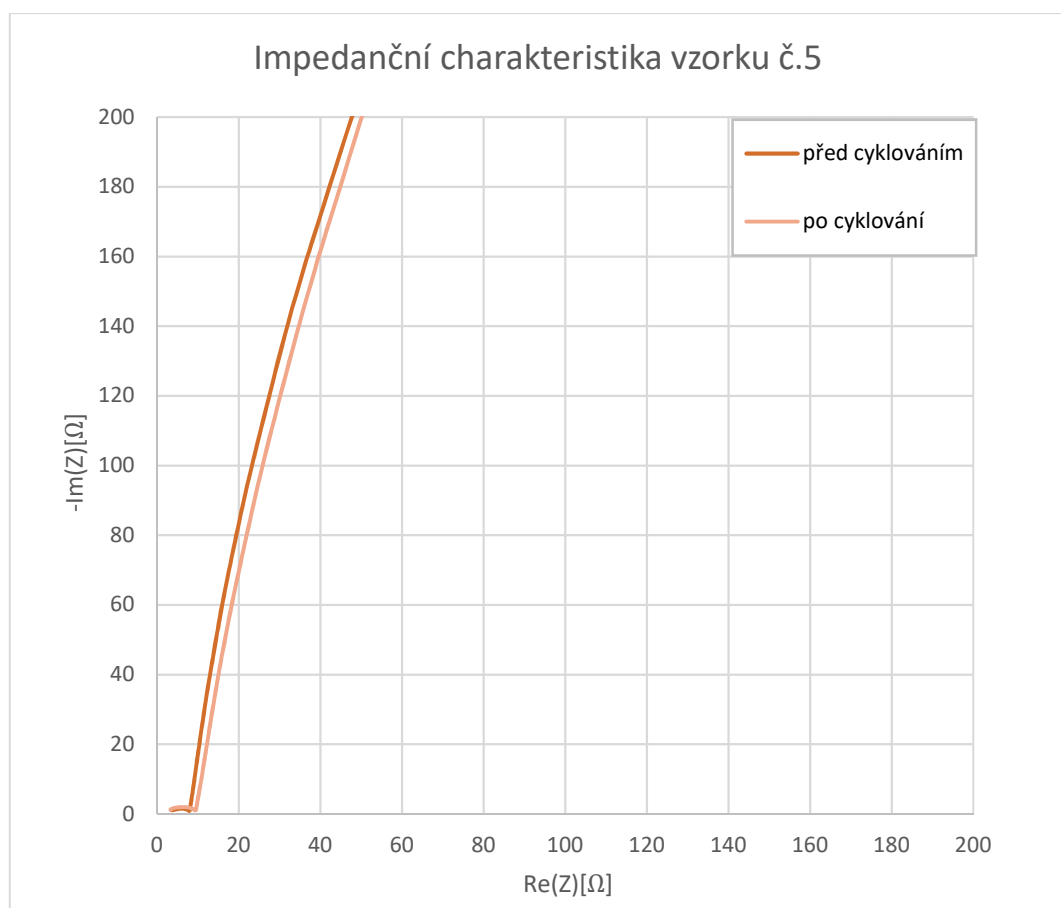
Obr. 56 – Voltamogram vzorku č.5



Obr. 57 - Dva cykly nabíjení/vybíjení pro určení skutečné kapacity



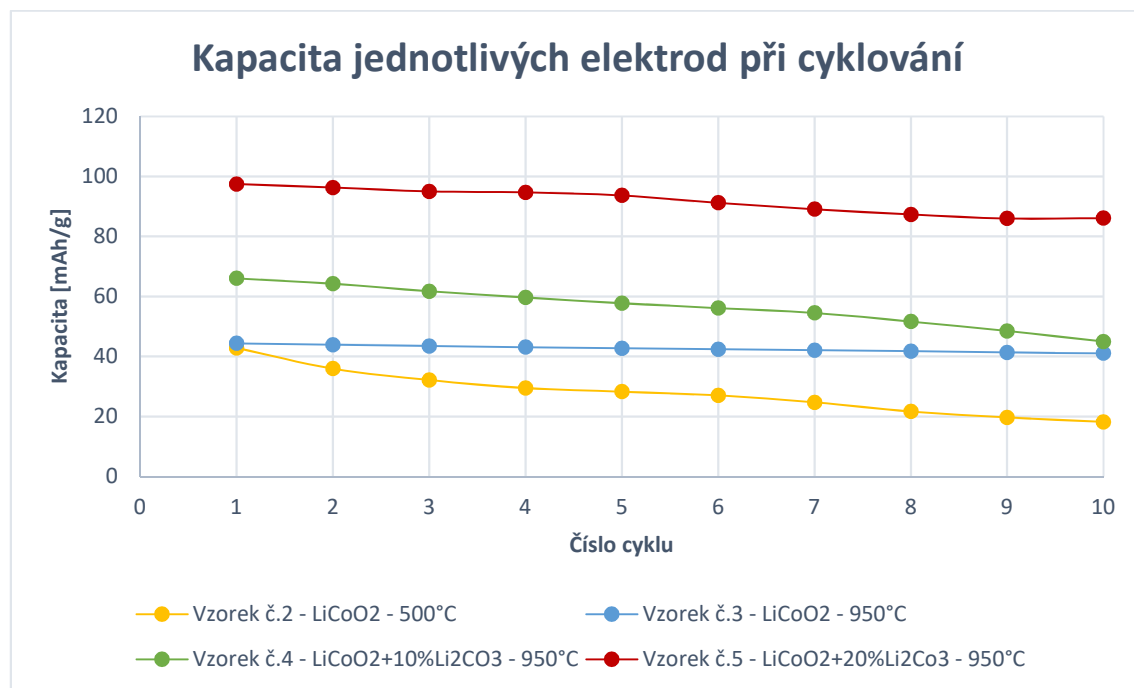
Obr. 58 - Pokles kapacity vzorku č.4 při galvanostatickém cyklování



Obr. 59 - Impedanční charakteristika vzorku č.5 před a po galvanostatickém cyklování

7.5 Zhodnocení experimentální části

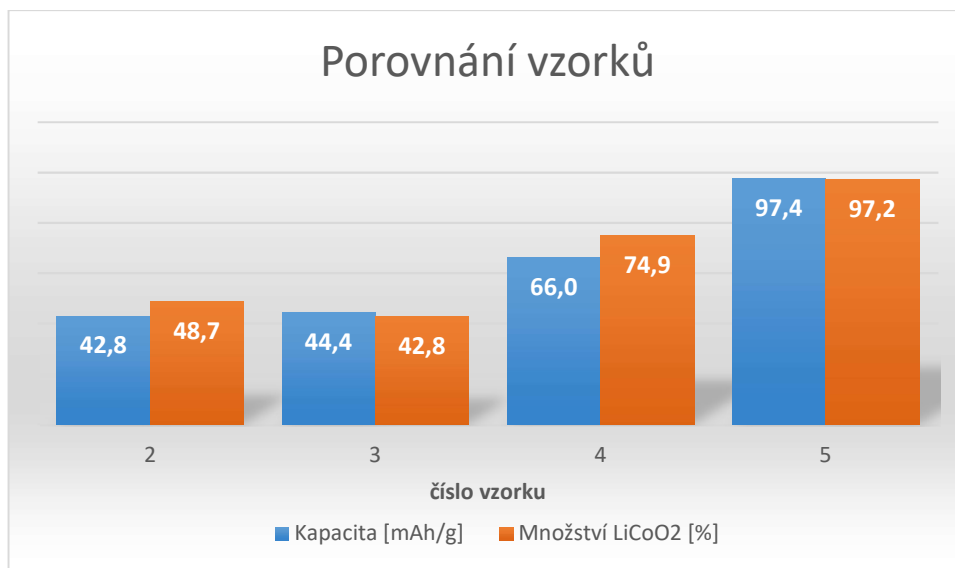
Stěžejním parametrem pro charakteristiku elektrodového materiálu je jeho kapacita, která nám také dává informaci o stabilitě daného materiálu. Porovnání vybíjecích charakteristik jednotlivých vzorků (kromě nefunkčního vzorku č.1) je zobrazeno v následujícím grafu.



Obr. 60 – Srovnání jednotlivých materiálů z hlediska poklesu kapacity při cyklování

Z tohoto grafu je patrné, že největší kapacity dosáhl vzorek č.5 a to 97,4 mAh/g, naopak nejmenší kapacitu vykazoval vzorek č.2: 43,84 mAh/g. Co se týče stability měřených elektrod, tak nejmenší procentuální pokles kapacity byl u vzorku č.3 a to 7,4 %. Vzorkem s největším poklesem kapacity byl opět vzorek č.2, u kterého kapacita klesla o 57,4 %.

Srovnání nárůstu kapacity z prvního z 10ti cyklů galvanostatického cyklování jednotlivých vzorků spolu s porovnáním zastoupeného LiCoO₂ získané XRD analýzou je zobrazeno na následujícím grafu. Tento nárůst má téměř lineární charakter a je tedy diskutabilní, zda by dalším dotováním získaného aktivního materiálu pomocí uhličitanu lithného docházelo k dalšímu nárůstu kapacity elektrod a bylo by tedy možné se dostat až na standardní kapacitu elektrod LiCoO₂, tedy 140 mAh/g.



Obr. 61 – Porovnání jednotlivých vzorků

Vzhledem k získaným kapacitám jednotlivých vzorků je při recyklaci aktivního materiálu LiCoO_2 pro jeho resyntézu tedy vhodné materiál dotovat uhličitanem lithným a následně žíhat $950\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 8 hodin. Avšak dotování dalšími prekurzory prodražuje celý proces recyklace.

U všech vzorků byla pomocí SEM pozorována vrstevnatá struktura, avšak velikost částic a také struktura aktivní hmoty se s její modifikací mírně lišila. Vzorek č.2, žíhaný pouze při $500\text{ }^\circ\text{C}$ obsahoval velké množství zbytkového Co_3O_4 , což se následně projevilo i při elektrochemické analýze nestabilitou elektrody a výrazným poklesem kapacity. S klesajícími procenty obsaženého Co_3O_4 vyplývající z XRD analýzy, korelovaly výsledky proměřovaných elektrod, kdy rostla kapacita elektrod. Tomu také odpovídají i výsledky ze SEM, kde je lépe vidět vrstevnatá struktura, díky čemuž dochází k lepší interkalaci a deinterkalaci iontů lithia do struktury elektrodového materiálu a tím i snížení odporu elektrody, což jsme pozorovali pomocí EIS.

ZÁVĚR

V teoretické části diplomové práce byly popsány způsoby recyklace Li-ion akumulátorů, jejich principy a možnosti. V první části je popsán princip Li-ion akumulátorů a používané materiály. Dále se práce zabývá možností sekundárního využití použitých akumulátorů z elektromobilů a následně jsou rozebrány jednotlivé metody recyklace. Z nich byla jedna zvolena pro provedení v laboratorních podmínkách.

Zajímavé zjištění se týká legislativního ošetření recyklace Li-ion akumulátorů, ze kterého vyplynulo, že v České republice není zacházení s použitými Li-ion akumulátory dostatečně legislativně ošetřeno.

V praktické části byly rozebrán vybraný Li-ion akumulátor poté pomocí rozpouštěcího procesu získán aktivní materiál katody. Zpracování tohoto získaného materiálů probíhalo v různých modifikacích. Cílem bylo resyntetizovat aktivní materiál pro výrobu recyklované elektrody. Při jednotlivých pokusech byla recyklovaná katoda vyrobena z neupraveného recyklovaného materiálu, z aktivní hmoty přezíhané na 500 °C po dobu 8 hodin, aktivní hmoty přezíhané na 950 °C po dobu 8 hodin a z aktivní hmoty dotované uhličitanem lithným a to nejprve 10 % obsahu a následně 20 % obsahu aktivního materiálu. Jak resyntetizované aktivní materiály, tak připravené katody byly podrobeny několika analýzám a měřením.

Ze získaných výsledků cyklováním vybraného akumulátoru byla přepočtem určena jeho kapacita na gram aktivní hmoty. Akumulátor dosahoval při zatížení proudem 0,2 C kapacit přibližně 140 mAh/g. Při zatížení vyšším proudem 0,5 C byla jeho kapacita 102,6 mAh/g. Tohoto výsledku, při cyklování proudem 0,5 C bylo téměř dosaženo u recyklované elektrody s přidanými 20ti procenty uhličitanu lithného.

Z XRD analýz a elektrochemických měření je pak patrné, že úpravou teploty a přidáním uhličitanu lithného do extrahovaného materiálu kladné elektrody docházelo k poklesu množství Co_3O_4 a nárůstu kapacity elektrod. Proto, chceme-li touto metodou katodový materiál recyklovat, je přídavek Li_2CO_3 nepostradatelný. Tím se však zvyšuje finanční náročnost procesu i jeho ekologičnost.

Při zpracování výsledků měření a z průběhu celé práce na tomto tématu byly diskutovány další možnosti výzkumu, které by byly vhodným tématem pro zpracování v rámci doktorské práce. Jednou z možností je sledování vlivu dalšího přidávání Li_2CO_3 na kapacitu a stabilitu recyklovaného elektrodového materiálu. Dalším postupem by mohla být recyklace anodového materiálu a přínosným by zcela jistě bylo i provedení finanční náročnosti celkové recyklace.

Téma recyklace a využití již použitých materiálů má zcela jistě velký význam i z hlediska globálního. Princip „použij a zahod“, který byl dříve běžně používán, je v dnešní době zcela nemyslitelný. Vědomí omezenosti přírodních zdrojů a nutnosti šetřit životní prostor musí vést i touto cestou recyklace.

REFERENCE

- [1] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC PUBLIC, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [2] Abeceda baterií a akumulátorů. *BATTEX, spol. s r.o.* [online]. 2009–2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/historie>
- [3] Základní charakteristiky Li-ion. *BATTEX, spol. s r.o.* [online]. 2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/zakladni-charakteristiky>
- [4] CENEK, M., *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC PUBLIC, 2003.
- [5] Historie | Li - akumulátory | Abeceda baterií a akumulátorů. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. b.r. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/historie>
- [6] Li-ion Batteries - Delivering a charge. *American Physical Society* [online]. 2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.physicscentral.com/explore/action/lithium.cfm>
- [7] NAZRI, Gholamabbas. a G. PISTOIA. *Lithium batteries: science and technology*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. ISBN 14-020-7628-2.
- [8] TICHÝ, Jiří. Lithiové akumulátory - Přehled základních typů a jejich vlastností. In: *TZB-INFO* [online]. Topinfo s.r.o., 2015 [cit. 2018-05-20]. ISSN: 1801-4399. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>
- [9] ČECH, Ondřej, Andrea FEDORKOVÁ a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. Progresivní elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory: Kladná elektroda na bázi elementární síry. *Electroscope*. 2013, **2013**(4), 4. ISSN 1802-4564. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/11025/6210>
- [10] KRIŠTOF, Petr. *Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013 [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/27836>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.
- [11] WHITTINGHAM, M. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(10), 4271-4302 [cit. 2018-05-21]. DOI:

10.1021/cr020731c. ISSN 0009-2665. Dostupné z:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020731c>

- [12] KAZDA, Tomáš. *Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015, 229 s. Disertační práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, Dr.Sc.
- [13] Ekobonus. *EkoBonus* [online]. Praha: E.ON Česká republika, s.r.o., 2015 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.ekobonus.cz/obnovitelne-zdroje/co-se-stane-s-bateriemi-elektromobilu-az-doslouzi>
- [14] *REUSE AND REPOWER: How to Save Money and Clean the Grid with Second-Life Electric Vehicle Batteries* [online]. In: . Los Angeles: Emmett Institute on Climate Change and the Environment, 2014, s. 36 [cit. 2018-05-20].
- [15] FARIA, Ricardo, Pedro MARQUES, Rita GARCIA, Pedro MOURA, Fausto FREIRE, Joaquim DELGADO a Aníbal DE ALMEIDA. Primary and secondary use of electric mobility batteries from a life cycle perspective. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, **262**, 169-177 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.092. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314004157>
- [16] GAINES, Linda. The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies* [online]. 2014, **1-2**, 2-7 [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.1016/j.susmat.2014.10.001. ISSN 22149937. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214993714000037>
- [17] KWADE, Arno, ed. a Jan DIEKMANN, ed. *Recycling of Lithium-Ion Batteries* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018 [cit. 2018-05-20]. Sustainable Production, Life Cycle Engineering and Management. ISBN 978-3-319-70571-2.
- [18] REICHL, Pavel. Geomet, České lithium pro čistou energii. In: *Akademie věd ČR* [online]. 2016 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: www.avcr.cz/opencms/export/sites/avcr.cz/.content/galerie-souboru/5_Reichl.pdf
- [19] *Prvky* [online]. 2009-2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/27.html>
- [20] *Hospodářské noviny IHNE.cz: Cena kobaltu letí vzhůru. Investoři se obávají, že ho bude kvůli výrobě baterií pro auta nedostatek* [online]. Economia, a.s., 2017, (-) [cit. 2018-05-20]. ISSN 1213-7693.

- [21] HEELAN, Joseph, Eric GRATZ, Zhangfeng ZHENG, Qiang WANG, Mengyuan CHEN, Diran APELIAN a Yan WANG. Current and Prospective Li-ion Battery Recycling and Recovery Processes. *JOM* [online]. 2016, **68**(10), 2632-2638 [cit. 2018-05-21]. DOI: 10.1007/s11837-016-1994-y. ISSN 1047-4838. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11837-016-1994-y>
- [22] DUNN, J., L. GAINES, J. KELLY, C. JAMES a K. GALLAGHER. The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction. *Energy & Environmental Science* [online]. 2015, **8**(1), 158-168 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1039/C4EE03029J. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE03029J>
- [23] SWAIN, Basudev. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology* [online]. 2017, **172**, 388-403 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.08.031. ISSN 13835866. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586616305652>
- [24] BAHALOO-HOREH, Nazanin a Seyyed MOUSAVI. Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. *Waste Management* [online]. 2017, **60**, 666-679 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.10.034. ISSN 0956053X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X16306055>
- [25] ZENG, Xianlai, Jinhui LI a Narendra SINGH. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2014, **44**(10), 1129-1165 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1080/10643389.2013.763578. ISSN 1064-3389. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2013.763578>
- [26] WANG, Meng-Meng, Cong-Cong ZHANG a Fu-Shen ZHANG. Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process. *Waste Management* [online]. 2017, **67**, 232-239 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.05.013. ISSN 0956053X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X1730315X>
- [27] XU, Jinqiu, H.R. THOMAS, Rob FRANCIS, Ken LUM, Jingwei WANG a Bo LIANG. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2008, **177**(2), 512-527 [cit. 2018-05-20]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.074. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307026195>
- [28] Battery recycling in a buzzing industry. *Nickel Institute* [online]. 2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://nickelinstitute.org/en/NickelMagazine/MagazineHome/AllArchives/%20>

- [29] ECOBAT Na recyklaci končí už skoro polovina baterií“: Tisková zpráva společnosti ECOBAT. In: *Ecobat* [online]. Praha, 2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: www.ecobat.cz/.../20170216_TZ_Ecobat_Vysledky_sberu_CR.doc
- [30] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2006/66/ES. *Eur-lex* [online]. 2006 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32006L0066>
- [31] Pulverisette 0 - kulový vibrační mikromlýnek. In: *Laboratorní technika ILABO* [online]. 2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.ilabo.cz/firmy/fritsch-vyhradni-zastoupeni/laboratorni-mlyny/mlyn-kulovy/prodej-laboratorni-techniky-kulovy-vibracni-mlynek-pulverisette-0-fritsch/>
- [32] KUCHARČÍK, Jan. *Měřicí pracoviště rezistivity pro kompozitní materiály* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009 [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/1379>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Vognar.
- [33] Vakuové pece. In: *CLASIC CZ s.r.o.* [online]. 2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.clasic.cz/index.php/cz/pece/vakuove>
- [34] GlowBox Jacomex. In: *CEITEC* [online]. b.r. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.ceitec.cz/rukavicovy-box-pro-praci-v-inertnich-podminkach-gp-concept-jacomex/e1443>
- [35] Electrochemical test equipment. In: *El-cell.com* [online]. 2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std>
- [36] BIOLOGIC, . *Installation and configuration manual for VPM3 instruments* [softwarová podpora]. BioLogic - Science instruments, 2017 [cit. 2018-05-20].
- [37] GOODGE, John. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). *SERC Carleton College* [online]. 2017 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://serc.carleton.edu/18414>
- [38] ČECH, Ondřej. *Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015 [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/51756>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.

- [39] MÁŠILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *ChemPoint - Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difracni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [40] DUTROW, Barbara a Christine CLARK. X-ray Powder Diffraction. *SERC Carleton College* [online]. 2018 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://serc.carleton.edu/18400>
- [41] KAZDA, T. *Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015., 229, Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, Dr.Sc.
- [42] *Cyklická voltametrie* [online]. In: . Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecký fakulta UP Olomouc, 2008 [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [43] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. *Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze*. [online]. 2012, (106) [cit. 2018-05-21]. ISSN 1067-1074. Chemické Listy. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf